UNIVERSITY OF HAWAII
LIBRARY
APR 4 '56

# GEOCHIMICA ET COSMOCHIMICA ACTA

EDITORIAL ADVISORY BOARD

**L. H. AHRENS**-CAMBRIDGE, MASS · **T. BARTH**-OSLO · **N. L. BOWEN**-WASHINGTON, D.C. **A. F. BUDDINGTON**-PRINCETON, N.J. · **L. CAPDECOMME**-TOULOUSE · **E. J. CONWAY**-DUBLIN · **P. ESKOLA**-HELSINKI · **P. GALLITELLI**-MODENA · **J. GOGUEL**-PARIS **D. GUIMARÃES**-BELO HORIZONTE **A. HADDING**-LUND · **O. HAHN**-GÖTTINGEN **H. W. HARVEY**-PLYMOUTH · **F. HEIDE**-JENA · **A. HOLMES**-EDINBURGH · **G. E. HUTCHINSON**-NEW HAVEN, CONN. · **W. Q. KENNEDY**-LEEDS · **PH. H. KUENEN**-GRONINGEN **S. LANDERGREN**-STOCKHOLM · **F. MACHATSCHKI**-VIENNA · **B. H. MASON**-BLOOMINGTON, IND. · **A. MUIR**-HARPENDEN · **J. ORCEL**-PARIS · **K. RANKAMA**-HELSINKI · **E. REINHARD**-BASLE · **TH. G. SAHAMA**-HELSINKI · **C. E. TILLEY**-CAMBRIDGE · **H. C. UREY**-CHICAGO · **T. VOGT**-TRONDHEIM · **W. WAHL**-HELSINKI · **T. WATANABE**-TOKYO **F. WHIPPLE**-CAMBRIDGE, MASS. · **R. WILDT**-NEW HAVEN, CONN.

EDITORS

**C. W. CORRENS** — GÖTTINGEN
**E. INGERSON** — WASHINGTON
**S. R. NOCKOLDS** — CAMBRIDGE
**F. A. PANETH** — MAINZ
**L. R. WAGER** — OXFORD
**F. E. WICKMAN** — STOCKHOLM

VOLUME 4 No. 6

DECEMBER, 1953

PERGAMON PRESS LTD. LONDON

Geochim. et Cosmochim. Acta

E 351
N 3 5

# GEOCHIMICA ET COSMOCHIMICA ACTA



## EDITORS

PROF. C. W. CORRENS, *Sedimentpetrographisches Institut der Universität, Lotzestr. 13, Göttingen, British Zone, Germany.*

DR. E. INGERSON, *United States Department of the Interior, U.S. Geological Survey, Washington 25, D.C., U.S.A.*

DR. S. R. NOCKOLDS, *Department of Mineralogy and Petrology, The University, Cambridge, England.*

PROF. F. A. PANETH, F.R.S., *Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz, Saarstrasse* 23, *Germany.*

PROF. L. R. WAGER, F.R.S., *Department of Geology and Mineralogy, The University, Oxford, England.*

PROF. F. E. WICKMAN, *Naturhistoriska Riksmuseets, Mineralogiska Avdelning, Stockholm 50, Sweden.*


---


VOLUME 4, NO. 6 DECEMBER, 1953


## CONTENTS


PAGE

H. SCHWANDER: Bestimmung des relativen Sauerstoffisotopen-Verhältnisses in Silikatgesteinen und -Mineralien . . . . . 261

K. J. MURATA, H. J. ROSE and M. K. CARRON: Systematic variation of rare earths in monazite . . . . . 292


---


*Publishing Offices:* 242 Marylebone Road, London, N.W.1 (AMB 3421 or PAD 4505).

Subscription per volume (including postage) £4 4s. (U.S.A. $11.80). *Distributors:* All countries except Germany—*Lange, Maxwell & Springer Ltd.*, 242 *Marylebone Road, London, N.W.*1.

Germany—*Lange & Springer, Reichpietschufer* 20, *Berlin W* 35.

PERGAMON PRESS LTD., 242 MARYLEBONE ROAD, LONDON, N.W.1

Geochimica et Cosmochimica Acta, 1953, Vol. 4, pp. 261 to 291. Pergamon Press Ltd., London

# Bestimmung des relativen Sauerstoffisotopen-Verhältnisses in Silikatgesteinen und -Mineralien

H. Schwander

Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität Basel

(*Received* 1 *May* 1953)

ABSTRACT

In the first part of the paper former investigations are reviewed, the method employed to convert the oxygen of silicate minerals and rocks into carbon monoxide is described and sketches of the apparatus used are given. The thermal reaction $SiO_2 + 3C = SiC + 2CO$ is quantitative when the powdered silicate is mixed with graphite and heated in vacuum up to $\pm 2000°C$.

The results are reliable if certain precautions, to which attention is drawn, are taken. The main part of the paper deals with the results obtained. It is shown, that during the thermal reaction fractionation of the oxygen isotopes might occur. Crystallisation from magma is also accompanied by a fractionation of the oxygen isotopes, the first crystalline phases being richer in the heavier isotope than the later. 70 minerals and rocks of magmatic, metamorphic and sedimentary origin have been investigated. The results are discussed and summarised in Table 15 and represented in the graph, Fig. 4.

## Einleitung

Bis zum gegenwärtigen Zeitpunkt sind nur wenige Arbeiten über relative Häufigkeitsbestimmungen der Sauerstoffisotopen $O^{18}$ und $O^{16}$ in Silikatgesteinen und Silikatmineralien erschienen; denn erst in den letzten Jahren ist von P. Baertschi und S. R. Silverman (1951) ein zuverlässiges Verfahren zur Bestimmung des relativen $O^{18}/O^{16}$-Verhältnisses in Silikaten ausgearbeitet und beschrieben worden. Zur gleichen Zeit veröffentlichten die beiden genannten Autoren Arbeiten über die Bestimmung relativer $O^{18}/O^{16}$-Verhältnisse in Silikatgesteinen und -Mineralien verschiedenen Alters und Ursprungs (Silverman, 1951; Baertschi, 1950). Auf Grund der Messresultate kann die Frage, ob und in welcher Art eine Beziehung zwischen relativem $O^{18}/O^{16}$-Verhältnis und Ursprung resp. stratigraphischem Alter von Silikatgesteinen besteht, noch nicht befriedigend beantwortet werden. Es ist deshalb zur Zeit noch nicht möglich, die Bestimmung der relativen Häufigkeit der Sauerstoffisotopen als Hilfsmittel beizuziehen, um petrogenetische Probleme zu beurteilen. Vor allem ist es notwendig, die bescheidene Anzahl der bisher veröffentlichten $O^{18}/O^{16}$-Verhältnisse durch weitere Häufigkeitsmessungen der Sauerstoffisotopen in Silikatgesteinen zu ergänzen.

In der vorliegenden Arbeit wird zunächst eine einfache, zuverlässige Methode zur Bestimmung des relativen $O^{18}/O^{16}$-Verhältnisses in Silikatgesteinen beschrieben. Eine gedrängte Schilderung dieses Verfahrens ist kürzlich von P. Baertschi und H. Schwander (1952) veröffentlicht worden.

In einem weiteren Abschnitt sind die Messresultate zusammengestellt. Zur Untersuchung wurden Proben ausgewählt, deren Ursprung und stratigraphisches Alter möglichst zuverlässig abgeklärt schien. Die Mehrzahl derselben bilden Gesteinsfolgen, die durch verschiedene petrogenetische Prozesse entstanden sind.

Am Schluss der Arbeit wird versucht, abzuklären, ob eine einfache Beziehung zwischen dem relativen $O^{18}/O^{16}$-Verhältnis und dem Ursprung resp. Alter der Silikatgesteine und -Mineralien besteht.

## Verfahren zur Bestimmung des relativen $O^{18}/O^{16}$-Verhältnisses

### *Bisher angewandte Verfahren*

In den letzten Jahren sind verschiedene Verfahren zur Bestimmung des relativen $O^{18}/O^{16}$-Verhältnisses in Silikaten ausgearbeitet und veröffentlicht worden. Die den betreffenden Verfahren zu Grunde liegenden chemischen Reaktionen werden im folgenden kurz beschrieben.

S. H. Manian, H. C. Urey und W. Bleakney (1934) erhitzten das zu untersuchende Silikat mit Kohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff auf 1000°C. Das dabei gebildete Kohlenoxyd wurde mit Wasserstoff zu Wasser umgesetzt und der Sauerstoff desselben elektrolytisch gewonnen. Obwohl es auf diese Weise möglich war, den Silikatsauerstoff in elementarer Form massenspektrometrisch zu untersuchen, konnten die relativen $O^{18}/O^{16}$-Verhältnisse nur mit einer Genauigkeit von $\pm 2{\cdot}5\%$ bestimmt werden.

Nach S. R. Silverman (1951) schlugen T. Tokuda und T. Kashida in einer uns unzugänglichen Veröffentlichung (1949) ein anderes Verfahren vor. Sie erhitzten die Silikatprobe mit Kaliumhydrogenfluorid auf 230°C und bestimmten die Dichte des Wassers, das sich bei der Umsetzung bildete. Die Genauigkeit war jedoch immer noch ungenügend (Messfehler $\pm 1{\cdot}4‰$).

Das Verfahren von P. Baertschi und S. R. Silverman (1951) lieferte bisher die genauesten Resultate. Die Silikatprobe wurde mit chemisch reinem Fluor und Fluorwasserstoff zersetzt und der gewonnene Sauerstoff in einem empfindlichen Massenspektrometer auf das relative $O^{18}/O^{16}$-Verhältnis geprüft. Unterschiede von $0{\cdot}4‰$ des relativen $O^{18}/O^{16}$-Verhältnisses konnten mit diesem Verfahren noch festgestellt werden.

Leider war es dem Verfasser dieser Arbeit nicht möglich, das zuletzt beschriebene Verfahren zur Bestimmung des relativen $O^{18}/O^{16}$-Verhältnisses in Silikatgesteinen und Silikatmineralien anzuwenden, da chemisch reines Fluor nirgends erhältlich war und seine Herstellung sich als zu umständlich erwies. Es war deshalb notwendig, ein anderes, ebenso zuverlässiges Verfahren auszuarbeiten. Dieses wird im folgenden ausführlich beschrieben.

### *Verfahren zur thermischen Umsetzung von Silikaten mit Kohlenstoff*

Die fein verpulverte Silikatgesteinsprobe wird mit chemisch reinem Graphit vermischt und das Gemisch in einem Hochvakuumofen der thermischen Umsetzung bei 2000°C unterworfen. Die Reaktion, die dem Verfahren zu Grunde liegt, sei am Beispiel des Quarzes dargestellt:

$$SiO_2 + 3C \longrightarrow SiC + 2CO$$

Das sich bildende Kohlenoxyd wird in einem empfindlichen Massenspektrometer auf das relative $O^{18}/O^{16}$-Verhältnis geprüft.

Der Versuch, dieses Verfahren zur relativen Häufigkeitsmessung der Sauerstoffisotopen anzuwenden, wurde schon früher von L. H. Adams (1949–1950) unternommen. Er beschreibt es im Jahresbericht des Geophysical Laboratory, stellt jedoch fest, dass trotz quantitativen Verlaufes der Reaktion das Kohlenoxyd sich nicht zur Bestimmung des relativen $O^{18}/O^{16}$-Verhältnisses eignet, da gasförmige Verunreinigungen der Massen 28 und 30 (z.B. Stickstoff und bei der thermischen Umsetzung gebildete $C_2H_x$-Verbindungen) und ein relativ hoher Untergrund des Massenspektrometers in jenem Massenbereich die Messresultate fälschen.

Wie aus dem Bericht von L. H. Adams hervorgeht, wurde aus diesem Grunde das Kohlenoxyd bei einer Temperatur von 455°C mit Kupferoxyd zu Kohlendioxyd oxydiert und dieses im Massenspektrometer auf das relative $O^{18}/O^{16}$-Verhältnis geprüft. Leider fehlen im genannten Bericht genauere Angaben darüber, ob bei der Oxydation des Kohlenoxyds störende Isotopenfraktionierungen auftreten und ob die Isotopenzusammensetzung des aus dem Kupferoxyd gewonnenen Sauerstoffs immer dieselbe ist.

Unsere Versuche haben gezeigt, dass das bei der oben erwähnten Reaktion gebildete Kohlenoxyd sich unter bestimmten experimentellen Bedingungen durchaus zur Messung des relativen $O^{18}/O^{16}$-Verhältnisses eignet.

*Die Apparatur*

In Abb. 1 ist die Gesamtapparatur schematisch dargestellt. Dazu sei erwähnt:

Die zweistufige Quecksilberdampfstrahlpumpe und die als Vorpumpe angeschlossene Oel-Diffusionspumpe (Typ Speedivac 1SP30) erzeugen bei einwandfreier Dichtheit der Apparatur ein Vakuum von $10^{-4}$ mm Hg. Die genaue Messung des Druckes wurde mit einem McLeod-Manometer vorgenommen (Messbereich 1–0·001 mm Hg). Wie aus der Abb. hervorgeht, ist das Vakuumpumpsystem mit einer nichtautomatischen Toeplerpumpe verbunden. Mit dieser Einrichtung kann das im Vakuumofen gebildete Kohlenoxydgas zur Messung des Gasvolumens

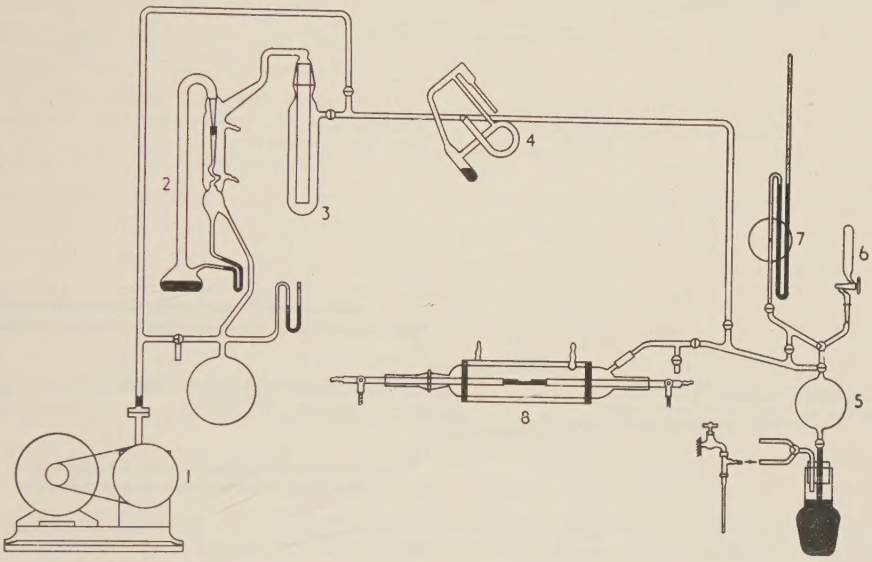


Abb. 1. Gesamtansicht der Hochvakuumapparatur. 1. Oel-Diffusionspumpe; 2. Hg-Dampfstrahlpumpe; 3. Kühlfalle; 4. Manometer (McLeod); 5. Nichtautomatische Toeplerpumpe; 6. Gasampulle; 7. Kalibriertes Manometersystem; 8. Vakuumofen.

in das kalibrierte Manometersystem gepresst werden. Die Gasampulle, die durch einen Schliff mit der Toeplerpumpe verbunden ist, dient zur Aufnahme der Kohlenoxydgasproben für die spätere massenspektrometrische Untersuchung. Der Vakuumofen, in welchem die thermische Umsetzung der Silikate durchgeführt wurde, ist mit der Toeplerpumpe und dem Vakuumsystem verbunden. Da er den Hauptteil der Apparatur bildet, sei er ausführlicher beschrieben.

Die Abb. 2a und 2b stellen Längsschnitte durch den Vakuumofen dar. Dieser besteht aus einem horizontalen, starkwandigen Pyrexglaszylinder, dessen Enden verjüngt sind. Der Ofen ist mit einem Kühlmantel versehen, dessen Wasserzuführungen in tangentialer Richtung am Mantel angeschmolzen sind. Dadurch umspült das Wasser den Ofen kreisförmig und kühlt die ganze Oberfläche gleichmässig.

Ebenfalls mit Wasser kühlbar sind die beiden zylinderförmigen, kupfernen Leiterstücke, von denen das eine durch das rechte verjüngte Ofenende, das andere

durch den 25/10 n-Schliff, der am linken Ofenende angeschmolzen ist, eingeführt ist. Gummidichtungen (in den Abb. nicht eingezeichnet) verschliessen die Ofenenden vakuumdicht und verhindern, dass sich die kupfernen Zuführungen verschieben. Zwischen den beiden Leiterstücken ist ein 10 cm langer und 1 cm dicker Graphitstab eingespannt. Dieser Stab besteht aus chemisch reinem Graphit

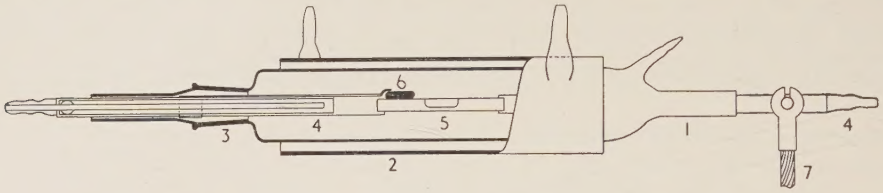


Abb. 2a. Längsschnitt durch den Vakuumofen. 1. Pyrexglaszylinder; 2. Kühlmantel; 3. 25/10 $n$-Schliff; 4. Kühlbare Kupferzuführungen; 5. Graphitstab; 6. Substanzbehälter aus Graphit; 7. Elektr. Zuführung zum Transformator.

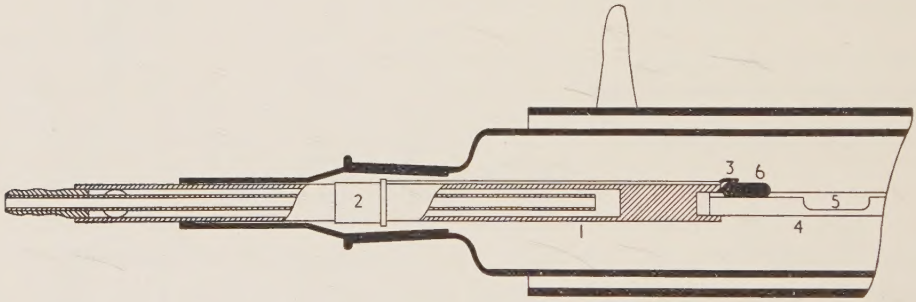


Abb. 2b. Längsschnitt durch den Vakuumofen (linke Hälfte). 1. Kühlbare Kupferzuführung; 2. Beweglicher Eisenring; 3. Schäufelchen; 4. Graphitstab; 5. Höhlung; 6. Substanzbehälter.

(0·005–0·02% Verunreinigung, Typ Matthey J.M.3B). In der Mitte des Stabes wurde eine 2·5 cm lange und 0·9 cm tiefe Höhlung zur Aufnahme der zu untersuchenden Probe angebracht.

Die kupfernen Zuführungen sind mit der Sekundärseite eines Transformators verbunden (Primärspannung 220 V, sekundäre Betriebspannung ca. 6 V, Leistung 3·5–4 kW). Wichtig ist vor allem ein guter elektrischer Kontakt zwischen den Kupferzuführungen und dem Graphitstab, damit der gesamte elektrische Widerstand an die Höhlung des Graphitstabes zu liegen kommt und durch den Strom zum Glühen gebracht wird. Die Primärspannung des Transformators kann mit einem regulierbaren Widerstand geändert und die Temperatur des Graphitstabes variiert werden. Bei ausgeschaltetem Regulierwiderstand erreicht die Höhlung des Graphitstabes eine Maximaltemperatur von 2200°C. Sämtliche Temperaturmessungen wurden mit einem Glühfaden-Pyrometer (Holborn-Kurlbaum) durchgeführt. Abb. 2b zeigt noch weitere Einzelheiten des Vakuumofens. Auf der Oberseite des Graphitstabes ist auf beiden Seiten der Höhlung eine Kerbe eingegraben. Diese ermöglicht einesteils, die kleinen Hohlräume zwischen den Stabenden und den kupfernen Zuführungen zu evakuieren und andernteils, den Substanz-

behälter (vergl. Abb. 2b) zu führen. Der Substanzbehälter, ein zylindrisches Röhrchen von etwa 0·4 ccm Inhalt, ist mit seitlichen Löchern und einem Deckel versehen; er besteht ebenfalls aus chemisch reinem Graphit.

Eine besondere Einrichtung ermöglicht es, den Behälter bei geschlossenem und evakuiertem Vakuumofen in die Höhlung des Graphitstabes einzuschieben. Das verjüngte Ende des Ofens befindet sich zwischen den Polschuhen eines starken U-förmigen, parallel zur Ofenachse verschiebbaren Elektromagneten. Der Abstand zwischen den Polschuhen und der Ofenwand beträgt nur etwa 1 mm. Soll der Substanzbehälter in die Höhlung gebracht werden, wird—vom Beobachter aus gesehen—der Magnet so weit nach rechts verschoben, bis die Polschuhe den Kühlmantel berühren. Beim Einschalten des Stromes wird der bewegliche Eisenring nach rechts in das Magnetfeld gezogen. Das daran befestigte Schäufelchen stösst den Substanzbehälter in die Höhlung.

*Ausführung der Reaktion*

50–60 mg der fein zerriebenen Gesteinsprobe und ca. 60 mg chemisch reines Graphitpulver werden gut vermischt und in den Substanzbehälter eingefüllt. Dieser wird in die Kerbe an das linke Ende des Graphitstabes gelegt (Abb. 2a und 2b) und der Ofen verschlossen. Bevor der Behälter in die Höhlung geschoben werden kann, ist es notwendig, den Graphitstab zu entgasen. Während dieser Operation beträgt die Temperatur des Substanzbehälters ca. 900°C, da auf beiden Seiten der Höhlung gegen die Stabenden die Temperatur rasch abnimmt.

Jetzt wird der Substanzbehälter in die Höhlung geschoben und auf 1550–1600°C erhitzt. Bei dieser Temperatur setzt die Reaktion noch nicht ein. Gleichzeitig wird die Wasserzufuhr zum Kühlmantel unterbrochen. Die Gesteinsprobe verliert dabei das chemisch gebundene Wasser ($H_2O^+$) und die Bildung von CH-Verbindungen bei der Reaktion wird vermieden. Gleichzeitig wird der Substanzbehälter entgast, der Ofen wird durch das im Kühlmantel zum Kochen gebrachte Wasser aufgeheizt und die an der innern Glaswand haftenden gasförmigen Verunreinigungen werden abgepumpt. Zugleich wird die Zersetzung der eventuell in Spuren vorhandenen Karbonate erreicht.

Die Frage, ob auf diese Weise das chemisch gebundene Wasser der Gesteinsproben quantitativ ausgetrieben wird, ist nicht weiter abgeklärt worden. Es sei erwähnt, dass bei der Anwendung des Fluoraufschlusses, der dem Verfahren von P. Baertschi und S. R. Silverman (1951) zu Grunde liegt, das chemisch gebundene Wasser der Gesteinsproben nicht ausgetrieben wurde.

Nach diesen notwendigen Vorbereitungen kann die Reaktion durchgeführt werden. Die Wasserkühlung wird wieder eingeschaltet, das Hochvakuumsystem abgesperrt und der Ofen gegen das kalibrierte Manometersystem der Toeplerpumpe geöffnet. Die Temperatur wird daraufhin langsam gesteigert bis die Reaktion einsetzt. Ein rapider Druckanstieg kann am Manometer beobachtet werden, und zu gleicher Zeit bildet sich, je nach der chemischen Zusammensetzung der Gesteinsprobe, ein mehr oder weniger dichter Beschlag von Alkalimetallen und leichtflüchtigen Carbiden auf der Innenseite der Ofenwand. Findet bei 2000°C kein wesentlicher Druckanstieg mehr statt, so ist die Reaktion beendet. Die Reaktionsdauer beträgt durchschnittlich 10 Min. Das Gas wird mit Hilfe

der Toeplerpumpe in das kalibrierte Manometersystem gepresst und das Volumen des Kohlenoxyds bestimmt. Schliesslich werden noch einige ccm des Gases in die abnehmbare Ampulle gepresst, in der dasselbe zur weitern Untersuchung aufbewahrt werden kann.

*Massnahmen zur Erzielung reiner* CO-*Gasproben*

Das Reaktionsgemisch wurde nicht direkt in die Höhlung des Graphitstabes eingefüllt, sondern mit Hilfe der im vorhergehenden Kapitel beschriebenen Vorrichtung in die Höhlung geschoben. Diese Massnahme erfolgte deshalb, weil Vorversuche gezeigt haben, dass zu Beginn der Reaktion der grösste Teil der in die Höhlung eingefüllten Substanz an die gekühlte Ofenwand gespritzt wird. Die Folge davon ist eine geringe Gasausbeute, da die Reaktion nicht quantitativ verläuft. Störende Isotopenfraktionierungen können nicht vermieden werden. Zudem ist die Gefahr gross, dass der Ofen springt. Der Substanzbehälter verhindert weitgehend, dass das Reaktionsgemisch verspritzt wird und ermöglicht es, die Reaktion sauber durchzuführen. Die ohne Verwendung eines Substanzbehälters erhaltenen CO-Gasproben sind nicht rein, denn der Graphitstab adsorbiert grosse Mengen von Luft und Wasserdampf. Diese gasförmigen Verunreinigungen stören die Reaktion und fälschen die Messresultate. Der Graphitstab muss deshalb vor der Reaktion entgast werden. Zu diesem Zweck wird der Stab während länger Zeit im Hochvakuum bei der Maximaltemperatur von 2200°C geglüht. Erst dann kann die Reaktion durchgeführt und eine reine CO-Gasprobe erhalten werden. Die beschriebene Vorrichtung hat sich gut bewährt.

Es sind ausserdem noch die folgenden Massnahmen getroffen worden, um aus den CO-Gasproben die letzten Spuren von Verunreinigungen zu entfernen und die Genauigkeit des Verfahrens zu erhöhen. Es erwies sich als notwendig, die im Vakuumofen erhaltenen CO-Gasproben vor der massenspektrometrischen Untersuchung mit flüssiger Luft zu kühlen; denn trotz der sorgfältigen Durchführung der Reaktion bilden sich in vielen Fällen kleine Mengen gasförmiger Nebenprodukte. Die gemessenen relativen $O^{18}/O^{16}$-Verhältnisse der ungekühlten CO-Gasproben sind dann zu hoch, wenn unter anderm $C_2H_x$-Verbindungen von der Masse 30 gebildet werden, wie aus der Zusammenstellung der Tab. 1 hervorgeht.

*Tab.* 1

| *Nr.* | *Art der Probe* | *Rel.* $O^{18}/O^{16}$-*Verhältnis in* ‰ | |
|---|---|---|---|
| | | CO-*Probe mit fl. Luft gekühlt* | CO-*Probe ungekühlt* |
| a | Bergkristall | +3·3 | +11·4 |
| b | Bergkristall | +3·2 | +6·1 |
| c | Bergkristall | +3·2 | +3·2 |
| d | Obsidian | −12·9 | −12·5 |
| e | Kieselsinter | +0·3 | +0·4 |

Der Ursprung dieser gasförmigen Verunreinigungen ist bei den Proben a-e verschieden. Die beiden Resultate der Proben a weichen deshalb stark voneinander ab, weil unterlassen wurde, die letzten Spuren von organischen Lösungsmitteln nach der Reinigung der Apparatur mit Benzin und Alkohol durch Aufwärmen zu verdampfen.

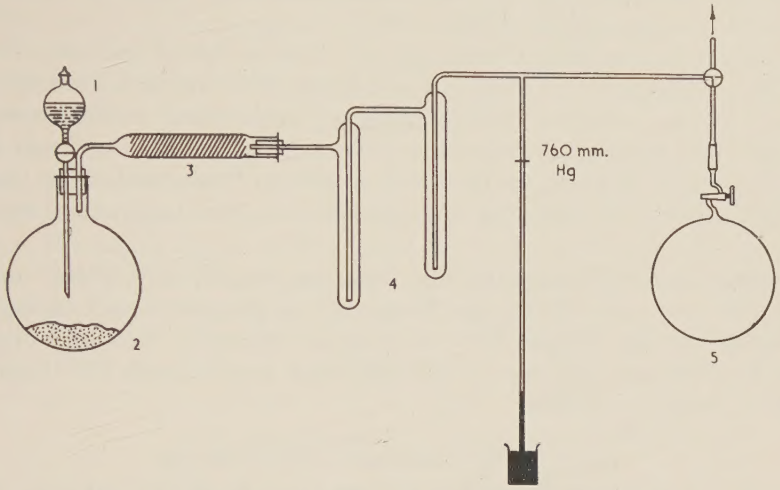


Abb. 3. Apparatur zur Herstellung des CO-Standard. 1. Tropftrichter mit Schwefelsäure. 2. Rundkolben mit Natriumformiat; 3. Trocknungsrohr gefüllt mit Natriumhydroxyd; 4. Kühlfallen; 5. Gasampulle (ca. 1 Liter Inhalt).

Die Messresultate der Probe b unterscheiden sich ebenfalls noch wesentlich voneinander. Der Graphitstab wurde vor der Durchführung der Reaktion nicht entgast. Es bildeten sich auch in diesem Falle gasförmige $C_2H_x$-Verbindungen.

Die Unterschiede der Messresultate der Proben c-e sind, abgesehen von einer Ausnahme, gering, da bei der Durchführung der Reaktion die beschriebenen Massnahmen zur Erzielung von reinen CO-Gasproben getroffen wurden. Immerhin beträgt die Differenz der Messresultate der Probe d 0·4‰. Es ist möglich, dass vor der Reaktion nicht sämtliches Wasser aus dem Obsidian vertrieben wurde, so dass sich wiederum kleine Mengen gasförmiger CH-Verbindungen bilden konnten.

### *Herstellung des* CO-*Standardgases*

Sämtliche in dieser Arbeit publizierten $O^{18}/O^{16}$-Verhältnisse sind relative Unterschiede in Bezug auf einen willkürlich gewählten CO-Standard.

Zur Berechnung der relativen Unterschiede wird die nachstehende Gleichung benützt.

$$S = \left(\frac{R}{R_{\text{Std}}} - 1\right) . 1000$$

$S$ = Gesuchter relativer Unterschied im $O^{18}/O^{16}$-Verhältnis in ‰ der Silikatprobe.

$R$ = $O^{18}/O^{16}$-Verhältnis der untersuchten CO-Gasprobe.

$R_{\text{Std}}$ = $O^{18}/O^{16}$-Verhältnis des willkürlich gewählten CO-Standardgases.

Abb. 3 stellt die Apparatur schematisch dar, in welcher auf einfache Weise mehrere Liter CO-Standardgas hergestellt werden können. Je nach der

gewünschten Gasmenge wurde ein entsprechendes Quantum von chemisch reiner Schwefelsäure und reinem Natriumformiat in der auf $10^{-4}$ mm Hg evakuierten Apparatur schwach erwärmt und das gebildete Kohlenoxyd in der Ampulle abgezogen. In den Kühlfallen wurden gasförmige Nebenprodukte, wie Kohlendioxyd und Wasserdampf ausgefroren. Das $O^{18}/O^{16}$-Verhältnis des Standardgases kann durch Veränderung der Reaktionstemperatur so variiert werden, dass es in den Bereich der natürlichen Silikate fällt.

Die Versuche haben jedoch bald gezeigt, dass es zur Kontrolle der Messgenauigkeit zweckmässig ist, vor jeder massenspektrometrischen Untersuchung von CO-Gasproben ein weiteres CO-Standardgas aus einem natürlichen Produkt herzustellen. Ein willkürlich gewählter, reiner Bergkristall wurde als Standardsubstanz verwendet. Eine Probe desselben wurde im Vakuumofen der thermischen Umsetzung unterworfen und das Kohlenoxyd als Standardgas in der Ampulle abgezogen.

Vor jeder massenspektrometrischen Messung des $O^{18}/O^{16}$-Verhältnisses eines Silikats wurde stets geprüft, ob die Bestimmung des relativen Unterschiedes im $O^{18}/O^{16}$-Verhältnis der beiden CO-Standardgase dasselbe Resultat ergab. Erst wenn dies der Fall war, wurden die aus Silikaten gewonnenen CO-Gasproben auf das $O^{18}/O^{16}$-Verhältnis geprüft.

*Massenspektrometrische Untersuchung*

Zur Messung der relativen Häufigkeit der Sauerstoffisotopen $O^{18}$ und $O^{16}$ in den CO-Gasproben stand ein Consolidated Nier double collector mass spectrometer Mod. 21-201 zur Verfügung. Bei CO-Gasproben ist die direkte Bestimmung des $O^{18}/O^{16}$-Verhältnisses resp. des $C^{12}O^{18}/C^{12}O^{16}$-Verhältnisses (30/28) nicht möglich, da die relative Häufigkeit der Isotopen $C^{13}$ und $O^{17}$ ebenfalls mitbestimmt wird. Der in Wirklichkeit gemessene Wert entspricht dem Verhältnis $C^{12}O^{18}/C^{12}O^{16} + C^{13}O^{16} + C^{12}O^{17}$ (30/28 + 29). Der Unterschied zwischen dem gemessenen und gesuchten Isotopenverhältnis ist jedoch unbedeutend, da die relative Häufigkeit der Isotopen $C^{13}$ und $O^{17}$ nur gering ist.

Der Wert dieses Unterschiedes kann unter Zugrundelegung folgender Angaben berechnet werden:

$O^{18}/O^{16} = 0{\cdot}002$
$O^{17}/O^{16} = 0{\cdot}0004$
$C^{13}/C^{12} = 0{\cdot}011$

(Vorkommen der Isotopen in der Natur nach N. A. Lange (*Handbook of Chemistry*, 1949))

Somit beträgt das Verhältnis $C^{12}O^{18}/C^{12}O^{16}$ $\quad \frac{1}{500}$

und das Verhältnis $C^{12}O^{18}/C^{12}O^{16} + C^{13}O^{16} + C^{12}O^{17}$ $\quad \frac{1}{500 + 5{\cdot}5 + 0{\cdot}2}$

Die Differenz der beiden Quotienten, bezogen auf die bisher festgestellten Unterschiede des $O^{18}$- und $O^{17}$-Verhältnisses der Silikate (ca. 30‰), beträgt 0·34‰. Um diesen Wert müssten die Messresultate erhöht werden, falls der Unterschied im $O^{18}/O^{16}$-Verhältnis 30‰ betragen würde. In den meisten Fällen ist er jedoch geringer und durch die Korrektur würden die Resultate kaum geändert.

Von Zeit zu Zeit wurden die CO-Gasproben und die Standardgase auf den Gehalt von Fremdgasen, wie Sauerstoff und Kohlendioxyd, geprüft. Auf Grund des Sauerstoffgehaltes kann festgestellt werden, ob die Apparatur genügend dicht ist. Vor allem aber galt es abzuklären, ob bei den thermischen Umsetzungen im Vakuumofen ausser Kohlenoxyd auch Kohlendioxyd gebildet wird. Wäre dies der Fall, könnten trotz dem Ausfrieren der CO-Gasproben mit flüssiger Luft störende Isotopenfraktionierungen nicht vermieden werden.

In Tab. 2 sind die Resultate von zwei beliebigen, durch thermische Umsetzung von Silikaten hergestellte CO-Gasproben und dem aus Schwefelsäure und Natriumformiat gewonnenen CO-Standard zusammengestellt.

Auf Grund der Messresultate lässt sich folgendes aussagen: Bei der thermischen Umsetzung im Vakuumofen bilden sich höchstens Spuren von Kohlendioxyd. Das Reaktionsgleichgewicht ist somit vollständig auf die Seite des Kohlenoxyds verschoben. Ein wenig höher ist der Anteil des Sauerstoffs der Gasproben. Jedoch selbst beim CO-Standard beträgt er nur 0·2‰ (vergl. Tab. 2). Dieser geringe Sauerstoffgehalt beeinträchtigt die Messresultate nicht.

*Tab. 2*

*Proportionaler Anteil in mV bezogen auf Masse* 28

| *Massen* | *Probe* 1 | | *Probe* 2 | | *CO-Std.* | *Untergrund* |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | *gekühlt* | *ungekühlt* | *gekühlt* | *ungekühlt* | — | — |
| 28 | 20,000 | 20,000 | 20,000 | 20,000 | 20,000 | 18 |
| 29 | 230 | 230 | 230 | 230 | 230 | 1 |
| 30 | 41 | 41 | 41 | 41 | 41 | 0 |
| 31 | 1 | 1 | 0 | 0 | 1 | 0 |
| 32 | 4 | 4 | 5 | 5 | 8 | 3 |
| 44 | 4 | 5 | 4 | 4 | 5 | 4 |

Nach Abklärung dieser Fragen konnte zur massenspektrometrischen Bestimmung des Sauerstoffisotopen-Verhältnisses in Silikaten geschritten werden. Es wurde folgendermassen verfahren:

Vor jeder Durchführung einer Serie von Messungen wurde der Untergrund des Massenspektrometers im Bereich der Massen 28–30 kontrolliert. Erwies sich der Untergrund als zu hoch (>50–70 mV), wurde der Apparat während einiger Zeit ausgebacken und -gepumt. Dann konnte mit den Messungen begonnen werden. Eine gewisse Menge der zu untersuchenden CO-Gasprobe wurde dem Massenspektrometer zugeführt, fünfmal das $O^{18}/O^{16}$-Verhältnis gemessen und aus den Resultaten der Mittelwert berechnet. Die Messungen müssen infolge der zeitweise mangelnden Stabilität der Verstärkernullpunkte rasch durchgeführt werden. Es

ist deshalb notwendig, nach jeder Prüfung einer Silikat-CO-Gasprobe den CO-Standardwert zu bestimmen. Das zwischen zwei Standardmessungen bestimmte $O^{18}/O^{16}$-Verhältnis einer Silikat-CO-Gasprobe wurde auf den Durchschnittswert der beiden Standardmessresultate bezogen.

Um die Messgenauigkeit des *Massenspektrometers* zu bestimmen, wurde die im Vakuumofen aus einer Silikatprobe hergestellte CO-Gasprobe jeweilen zwei bis viermal dem Massenspektrometer zugeführt und das $O^{18}/O^{16}$-Verhältnis gemessen. Die Resultate wurden auf den CO-Standard bezogen und die Abweichungen vom Durchschnittswert festgestellt.

Die in der Tab. 3 zusammengestellten Messresultate einer Auswahl von 10 Gesteinsproben lassen erkennen, dass das relative $O^{18}/O^{16}$-Verhältnis derselben CO-Gasprobe mit einer Abweichung von 0–0·4‰ vom Mittelwert festgestellt werden kann.

Wegen der zeitweise mangelnden Stabilität der Verstärkernullpunkte traten allerdings z.T. noch grössere Schwankungen auf. In diesen Fällen wurden jedoch die Messungen wiederholt.

Ob beim Einleiten der CO-Gasproben in das Kapillarsystem des Massenspektrometers eventuell auftretende Isotopenfraktionierungen die Messgenauigkeit ungünstig beeinflussen, ist nicht abgeklärt worden.

*Tab.* 3

| *Nr.* | *Gesteinsproben* | *Rel.* $O^{18}/O^{16}$*-Verh. der* CO*-Gasprobe* 1 *Best.* | 2 *Best.* | 3 *Best.* | 4 *Best.* | *Mittelwert* | *Maximale Abweichung Mittelwert* (‰) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 31 | Quarzporphyr | −5·5 | −5·5 | | | −5·5 | 0 |
| 2 | Quarzmonzonit | −9·5 | −9·4 | | | −9·5 | 0·1 |
| 14 | Granit | −2·9 | −3·0 | | | −3·0 | 0·1 |
| 24 | Lamprophyr | −9·8 | −9·7 | | | −9·8 | 0·1 |
| 33 | Obsidian | −4·9 | −5·2 | −5·0 | | −5·0 | 0·2 |
| 17 | Olivingabbro | −8·4 | −7·9 | −8·3 | −8·0 | −8·2 | 0·3 |
| 66 | Radiolarit | +9·1 | +8·8 | +8·9 | +9·0 | +8·9 | 0·2 |
| 35 | Obsidian | −1·6 | −1·9 | −2·0 | −1·9 | −1·9 | 0·3 |
| 67 | Süsswasserquarzit | +15·2 | +15·6 | +15·5 | +15·5 | +15·5 | 0·3 |
| 13 | Granit | −3·4 | −3·6 | −3·0 | −2·9 | −3·2 | 0·4 |

*Isotopenfraktionierung beim thermischen Aufschluss*

Es schien auch wünschenswert, nicht nur die CO-Gasprobe *einer* thermischen Umsetzung einer mehrmaligen Messung im Massenspektrometer zu unterwerfen, sondern auch den thermischen Aufschluss derselben Silikatprobe zwei—bis viermal zu wiederholen und zu prüfen, wie gross die Differenzen der Isotopenzusammensetzung der für jeden Aufschluss gesondert aufgefangenen CO-Gasproben sind; denn unsere Versuche haben bald gezeigt, dass unter gewissen Bedingungen bei der Durchführung der thermischen Umsetzungen Isotopenfraktionierungen auftreten können.

Etliche Male konnte beobachtet werden, dass zu Beginn der Reaktion, d.h. bei relativ niedriger Temperatur (17–1800°C), sich das Silikat-Graphitgemisch trennte und die Probe zu einer kugeligen, glasigen Masse zusammenschmolz. Die Folge war, dass die Kohlenoxydentwicklung aufhörte, und auch bei weiterer Temperatursteigerung konnte kein Kohlenoxyd mehr gewonnen werden. Die erhaltene Gasmenge ist deshalb nur gering und entspricht nur 10–30% der theoretischen Ausbeute. Die unter diesen Umständen gebildeten CO-Gasproben wiesen einen zu niedrigen $O^{18}$-Gehalt auf, wie an Kontrollversuchen, bei denen die Ausbeute 70–80% betrug, gezeigt werden konnte. Um ein Zusammenschmelzen des Gesteinspulvers zu vermeiden, muss dem Pulver mehr Graphit beigemischt werden.

An Hand einiger in der Tab. 4 zusammengestellter Beispiele wird gezeigt, wie weit die Messresultate durch die Isotopenfraktionierung beeinflusst werden.

*Tab. 4*

| *Nr.* | *Gesteinsproben* | *Gasausbeute in ccm (Einwage 50 mg)* | *Rel.* $O^{18}/O^{16}$*-Verh.* |
|---|---|---|---|
| 25 | Granophyr | 11 | −2·4 |
| | | 20 | −2·2 |
| | | 30 | −1·6 |
| | | 32* | −1·4 |
| 35 | Obsidian | 23 | −2·4 |
| | | 25 | −2·3 |
| | | 27 | −2·0 |
| | | 29* | −1·9 |
| 33 | Obsidian | 19 | −6·3 |
| | | 21 | −5·8 |
| | | 28* | −5·0 |
| 37 | Vitrophyr | 12 | +4·9 |
| | | 20* | +6·9 |
| 4 | Syenodiorit | 21 | −8·4 |
| | | 25* | −8·2 |
| 26 | Granophyr | 27 | −3·3 |
| | | 31* | −3·2 |
| 34 | Obsidian | 29 | −12·9 |
| | | 32* | −12·7 |
| 24 | Lamprophyr | 24 | −10·3 |
| | | 26* | −10·2 |

* In diesen Fällen konnte keine Entmischung der Substanz beobachtet werden. Die Umsetzung erfolgte bei einer Reaktionsdauer von 10–15 Min. nahezu vollständig (durchschnittlich 80% der theoretischen Ausbeute).

Bei sämtlichen erwähnten Beispielen kann festgestellt werden, dass der $O^{18}$-Gehalt der CO-Gasproben mit zunehmender Ausbeute ansteigt. Interessant sind die Ergebnisse des ersten Beispieles: Die Ausbeute nimmt bei den drei ersten thermischen Umsetzungen um den angenähert gleich grossen Betrag zu. Der $O^{18}$-Gehalt ändert sich hingegen nicht proportional. Es scheint, dass zu Beginn der thermischen Umsetzung der $O^{18}$-Gehalt des Kohlenoxyds nur langsam und im weiteren Verlaufe rascher zunimmt. Aus den übrigen Resultaten geht hervor, dass sich der $O^{18}$-Gehalt der CO-Gasproben bei einer Umsetzung von 60–70% der maximalen Ausbeute nicht mehr wesentlich ändert. In diesem Falle ist der durch die Isotopenfraktionierung bedingte Fehler unbedeutend und liegt innerhalb der Messgenauigkeit des Verfahrens.

Die in diesem Abschnitt erwähnten Ergebnisse wurden durch folgende Experimente ergänzt:

Ein Quarz-Graphitgemisch wurde im Vakuumofen auf jene Temperatur erhitzt, bei der die thermische Umsetzung einsetzt. Das Kohlenoxyd wurde nach der Messung des Volumens in die Ampulle abgezogen, während die Temperatur konstant gehalten wurde. Nach dem Auswechseln der Ampulle erfolgte zur Bildung der nächsten Gasfraktion eine weitere Temperaturerhöhung. Dieses Experiment wurde etliche Male wiederholt, bis sich das Reaktionsgemisch bei 2000°C möglichst vollständig umgesetzt hatte. Die einzelnen Gasfraktionen wurden auf das relative $O^{18}/O^{16}$-Verhältnis geprüft und aus den Resultaten der Mittelwert berechnet.

In der Tab. 5 sind die Messresultate dieser Versuche zusammengestellt.

*Tab. 5. Fraktionierte Umsetzung einer Quarzprobe*

| CO-*Gasvolumen (ccm)* | *Temperatur* ± 10°C | *Rel.* $O^{18}/O^{16}$ (‰) |
|---|---|---|
| 1. Gasfraktion 8 ccm | 1860° | +2·6 |
| 2. Gasfraktion 19 ccm | 1920° | +2·8 |
| 3. Gasfraktion 5 ccm | 2000° | +4·1 |
| Summe der drei Gasfraktionen 32 ccm | — | +3·0 (Berechnetes Verhältnis) |

Die Bestimmung des relativen $O^{18}/O^{16}$-Verhältnisses derselben Quarzprobe ergab bei einmaliger vollständiger Umsetzung bei 2000° + 3·2‰ (35 ccm Ausbeute).

Der Vergleich der beiden $O^{18}/O^{16}$-Verhältnisse (berechneter und experimentell festgestellter Wert) zeigt, dass die beiden Werte nur um 0·2‰ voneinander abweichen. Bemerkenswert ist, dass wiederum diejenige CO-Gasprobe den höhern $O^{18}$-Gehalt aufweist, bei der sich das Reaktionsgemisch nahezu vollständig umsetzte.

Zum Schluss sei noch auf ein Experiment hingewiesen, bei dem das Quarz-Graphitgemisch möglichst rasch auf 2000°C erhitzt, und der elektrische Strom nach dem Einsetzen der Reaktion wieder ausgeschaltet wurde. Das gebildete Kohlen-

oxyd wurde auf das relative $O^{18}/O^{16}$-Verhältnis geprüft und das Resultat mit den Werten der Tab. 5 verglichen. Es konnte festgestellt werden, dass keine Isotopenfraktionierung auftrat, obschon sich das Reaktionsgemisch durchaus nicht vollständig umsetzte.

## Bestimmung des Relativen $O^{18}/O^{16}$-Verhältnisses in Silikatgesteinen und Silikatmineralien

Nach einer eingehenden Prüfing des beschriebenen Verfahrens zur Bestimmung des relativen $O^{18}/O^{16}$-Verhältnisses in Silikaten waren die Voraussetzungen geschaffen, die Hauptaufgabe in Angriff zu nehmen.

Es wurden in verschiedenen, durch bestimmte petrogenetische Prozesse gebildeten Gesteins- und Mineralfolgen das relative $O^{18}/O^{16}$-Verhältnis gemessen. In den folgenden Abschnitten sind die Messresultate zusammengestellt. Dabei wird versucht, auf Grund der Aenderungen des $O^{18}$-Gehaltes der Silikatproben abzuklären, ob zwischen dem $O^{18}/O^{16}$-Verhältnis und dem Ursprung der Silikate eine einfache Beziehung besteht.

### *Bestimmung des relativen $O^{18}/O^{16}$-Verhältnisses in Gesteins- und Mineralproben magmatischen Ursprungs*

Bekanntlich spielt der Prozess der fraktionierten Kristallisation bei der Differentiation eines Magmas eine grosse Rolle. Es war deshalb naheliegend, in den comagmatischen Produkten, die durch Kristallisationsdifferentiation gebildet worden waren, das relative $O^{18}/O^{16}$-Verhältnis zu bestimmen und festzustellen, ob im Verlauf der Kristallisation eine Aenderung des Sauerstoffisotopen-Verhältnisses eintritt. S. R. Silverman (1951, S. 34) hat diese Frage auch erörtert. Aus theoretischen Ueberlegungen kommt er zum Schluss, dass eine Sauerstoffisotopenfraktionierung während der Erstarrung eines magmatischen Gesteins nicht stattfinden kann. Um diese Annahme experimentell zu bestätigen, bestimmte Silverman das Sauerstoffisotopenverhältnis in Quarz und in Kalifeldspat aus einem Pegmatit, einem Schriftgranit und einem Granit. In allen drei Fällen zeigte der Quarz eine Anreicherung des schweren Sauerstoffisotops im Vergleich zum Kalifeldspat. Dieser Befund lässt sich aber nicht auswerten, da die Wahl aller drei Beispiele eine recht ungünstige war. Bei allen drei Gesteinen spielen in der Endphase der Auskristallisation, während sich Quarz und Kalifeldspat ausscheiden, metasomatische Prozesse eine wichtige Rolle. Es ist deshalb kaum möglich, über die Ausscheidungsfolge von Kalifeldspat und Quarz etwas zuverlässiges auszusagen. Keinesfalls ist es angängig, wie Silverman es tut, gestützt auf die Bowen'sche reaction series anzunehmen, der Kalifeldspat sei vor dem Quarz auskristallisiert.

Zur Beurteilung der Frage, ob während der fraktionierten Kristallisation aus dem Magma eine Verschiebung des relativen $O^{18}/O^{16}$-Verhältnisses in den zeitlich getrennt ausgeschiedenen Kristallphasen stattgefunden hat, wurden Beispiele zur Untersuchung herangezogen, bei denen der Kristallisationsverlauf möglichst einwandfrei feststellbar war.

*Leucitbasanit (alter Somma Vesuv)*

Dieses schlackige, porphyrische Gestein weist zahlreiche Leuciteinsprenglinge auf. Die Kristalle sind z.T. gerundet, einzelne sind idiomorph und zeigen die Form des Deltoid-Ikositetraeders.

Die bis erbsengrossen Einsprenglinge sind in einer dunkelgrauen, porösen Grundmasse eingelagert. Die idiomorphen bis hypidiomorphen Einsprenglinge sind kreuzweise lamellar verzwillingt und weisen verschiedene, z.T. ringförmig angeordnete Einschlüsse, wie kleine Augitleisten, Glas, Feldspat und Magnetit auf.

In der bräunlichen, glasreichen, hyalopilitischen Grundmasse sind folgende Mineralien vertreten: Deutlich zonarer polysynthetisch verzwillingter Plagioklas und grüner bis bräunlicher Aegirin mit Einschlüssen. Weit weniger häufig sind Biotit, Sanidin, Olivin und Leucit vorhanden. Zweifellos sind die Leuciteinsprenglinge Frühausscheidungen und die Grundmasse ist nach ihnen erstarrt.

Die Leuciteinsprenglinge wurden mechanisch aus der Grundmasse entfernt und in ihnen und der Grundmasse das relative $O^{18}/O^{16}$-Verhältnis bestimmt. Das Ergebnis der Messresultate ist in der Tab. 6 angeführt.

*Tab. 6*

| *Nr.* | *Probe : Leucitbasanit* | *Rel.* $O^{18}/O^{16}$*-Verh.* (‰) |
|---|---|---|
| 40 | Leucit (Einsprengl.) | −4·9 |
| 41 | Grundmasse (z.T. glasig) | −6·7 |

Der $O^{18}$-Gehalt des Leucits ist um 1·8‰ höher als derjenige der Grundmasse. Das schwere Sauerstoffisotop ist folglich in den Erstkristallisationen angereichert.

*Bavenogranit (Steinbruch bei Baveno am Lago Maggiore)*

Zur Untersuchung wurde eine Probe des verbreiteten mittelkörnigen, rosaroten Typus gewählt. Das Gestein besteht aus den Hauptgemengteilen Quarz, Mikroperthit, saurem Plagioklas und Biotit. Die Dünnschliffuntersuchung zeigt, dass der Biotit vor den hellen Gemengteilen kristallisiert ist. Die hellen Gemengteile wurden vom spezifisch schwereren Biotit getrennt und in den beiden Fraktionen das relative $O^{18}/O^{16}$-Verhältnis bestimmt (Tab. 7).

*Tab. 7*

| *Nr.* | *Probe: Bavenogranit* | *Rel.* $O^{18}/O^{16}$*-Verh.* (‰) |
|---|---|---|
| 11 | Dunkler Gemengteil (Biotit) | −3·5 |
| 12 | Helle Gemengteile (Or, Q, Plag.) | −4·6 |

Der $O^{18}$-Gehaltes des Biotits ist um 1·1‰ höher als jener der hellen Gemengteile; das schwere Sauerstoffisotop ist also auch hier im früh ausgeschiedenen Kristallat angereichert.

Trotz der ungleichen chemischen und mineralogischen Zusammensetzung der beiden untersuchten Gesteinsproben (Leucitbasanit, Bavenogranit) stimmen die Resultate qualitativ überein. Die in einem zeitlich früheren Stadium der Magmakristallisation ausgeschiedenen Produkte weisen einen höhern $O^{18}$-Gehalt auf, als solche, die später gebildet wurden. Es scheint demnach eine Isotopenfraktionierung stattzufinden. Es muss allerdings betont werden, dass es verfrüht wäre, auf Grund der Resultate von zwei Beispielen endgültige Schlüsse zu ziehen.

Es war naheliegend, nicht nur die durch fraktionierte Kristallisation entstandenen, verschiedenartigen Mineralien desselben Gesteins auf das relative $O^{18}/O^{16}$-Verhältnis zu prüfen, sondern die Untersuchungen auf Gesteine auszudehnen, die durch Differentiation aus demselben Magma sich gebildet haben. Es wurden verschiedene Beispiele ausgesucht, über die im folgenden berichtet sei.

### *Bavenogranit und seine Differentiationsprodukte*

In dem Granitkörper treten pegmatitische Schlieren, miarolithische Drusenbildungen, ferner Aplite und Lamprophyre als Spaltprodukte desselben Magmas auf.

P. Gallitelli (1937) hat eingehend diese Differentiationsprodukte beschrieben und äussert sich über ihre Entstehung wie folgt: Eigentliche Aplit- und Pegmatitgänge treten im Pluton von Baveno nicht auf. Die feinkörnige, biotitführende Aplitfacies und die grobkörnige pegmatitische Facies bilden unregelmässige Linsen und Schlieren, die vor der vollständigen Verfestigung des Granitkörpers entstanden sind. *Gallitelli* ist der Ansicht, dass es sich dabei um eine interne Differentiation des Magmas handelt.

Vor allem ist der Pluton von Baveno durch seine spätausgeschiedenen miarolithischen Drusenmineralien bekannt geworden, die hauptsächlich durch cm-lange Quarz- und Orthoklaskristalle vertreten sind. Beide Mineralien sind oft verwachsen.

Spärlicher sind im Granitkörper Lamprophyre anzutreffen. Die verschiedenen, lokal stark variierenden Typen dieser Ganggesteine hat R. L. Parker (1926) genau untersucht. Seinem Entgegenkommen verdanken wir eine Probe, die in der citierten Arbeit auf S. 108 beschrieben ist.

Die Altersbeziehung der verschiedenen Differentiationsprodukte des Granits von Baveno kann folgendermassen dargelegt werden:

$$\text{Granit} \longrightarrow \begin{matrix}\text{Aplit- und} \\ \text{Pegmatitlinsen} \\ \text{Drusenmineralien}\end{matrix} \longrightarrow \text{Lamprophyre},$$

In diesen Gesteins- und Mineralproben wurde das relative $O^{18}/O^{16}$-Verhältnis bestimmt. Die Resultate sind in der Tab. 8 zusammengestellt.

Die in der Tab. 8 zusammengestellten Resultate weichen nicht stark voneinander ab. Aber es ist offensichtlich, dass der $O^{18}$-Gehalt nicht willkürlich variiert, sondern entsprechend der Altersfolge ändert. Die zuerst erstarrte granitische

Hauptmasse hat den höchsten $O^{18}$-Gehalt. Die Aplite und die ungefähr gleichaltrigen Drusenmineralien zeigen einen mittleren und der späte Lamprophyr den geringsten $O^{18}$-Gehalt.

*Tab.* 8

| *Nr.* | *Proben:* | *Rel.* $O^{18}/O^{16}$*-Verh.* (‰) |
|---|---|---|
| 10 | Bavenogranit (Rosarote Varietät) | −3·8 |
| 19 | Aplitschliere im Granit | −4·6 |
| 20 | Quarz i. miarol. Hohlraum | −4·6 |
| 21 | Orthoklas i. miarol. Hohlraum | −4·8 |
| 23 | Lamprophyr (Camptonit) | −5·5 |

Diese Feststellung soll im folgenden durch einige weitere Beispiele erhärtet werden.

### *Gesteinsserie aus dem Pluton von Chosica (Peru)*

Dem Verfasser hat sich die günstige Gelegenheit geboten, einige Gesteinsproben aus der Gegend von Chosica (Peru) untersuchen zu können. Die Gesteine des Chosica-Plutons, der sich über eine Fläche von mehr als 8000 $km^2$ erstreckt, sind von P. Bearth (1938) eingehend untersucht und beschrieben worden. Bearth kommt zum Schluss, dass der diskordante asymmetrische Intrusivkörper, den er als Chonolith bezeichnet, in einer relativ geringen Tiefe (3-4000 m) erstarrt ist.

Der Intrusivkörper besteht aus verschiedenen, durch Kristallisationsdifferentiation aus demselben Magma entstandenen Gesteinstypen. In lateraler und in vertikaler Richtung ändert sich die Zusammensetzung kontinuierlich.

Lateral gehen die küstennahen gabbroiden Gesteine gegen Osten in Granodiorite über, während im Gebiete der Haupterhebung Granite weitaus vorherrschen.

In verschiedenen Fällen konnte festgestellt werden, dass die Basizität der Gesteine von der Tiefe gegen die Höhe abnimmt, wobei die einzelnen Gesteinstypen durch stetige Uebergänge miteinander verbunden sind. In den tiefsten aufgeschlossenen Partien des Plutons dominieren Gabbros und Diorite, in den höhern Partien Granodiorite und Granite. Auf Grund dieser Feststellungen kann angenommen werden, dass es sich im Falle des Plutons von Chosica um ein Beispiel einer gravitativen Saigerung handelt. Demnach würden die basalen gabbroiden Gesteine Frühausscheidungen entsprechen, gefolgt von den Dioriten, Granodioriten und Graniten. Als jüngste Bildungen sind zweifellos die Lamprophyrgänge zu betrachten.

Es wurden sechs Gesteinsproben auf die relative Häufigkeit der Sauerstoffisotopen geprüft. Sie sind von P. Bearth (1935) eingehend optisch und chemisch untersucht worden. Sie stammen alle aus dem Eulaliatal, das bei Lima aus den Anden austritt.

Die vier ersten Proben der Tab. 9 stammen von demselben Profil aus verschiedenen Höhenlagen. Die zu unterst im Profil aufgeschlossenen gabbroiden Gesteine sind durch kontinuierliche Uebergänge mit den in grösserer Höhe anstehenden Granodioriten verbunden. Die Höhenquoten der Fundpunkte sind in der Tab. 9 vermerkt. Der Fundpunkt des Quarzmonzonits Nr. 72 liegt nicht in demselben Profil; die Probe wurde weiter nördlich, am Südrand der Intrusion von Autisha geschlagen. Der Lamprophyr Nr. 3 stammt von Huampani im untern Eulaliatal.

*Tab. 9*

| *Nr.* | *Gesteinsart* | *Höhenquote* | *Fundort* | *Rel.* $O^{18}/O^{16}$*-Verh.* (‰) |
|---|---|---|---|---|
| 6 | Hornblendegabbro (28) | 1905 m | Eulaliatal, | −4·6 |
| 5 | Diorit (26) | 2100 m | unterhalb | −7·4 |
| 4 | Syenodiorit (24) | 2135 m | Schlucht | −8·8 |
| 3 | Granodiorit (22) | 2370 m | v. Puchi | −9·2 |
| 2 | Quarzmonzonit (72) | | Autisha | −9·5 |
| 24 | Lamprophyr (3) (Odinit) | | Huampani | −9·9 |

Die in der Tab. 9 zusammengestellten $O^{18}/O^{16}$-Verhältnisse weichen z.T. stark voneinander ab. Der Unterschied im Isotopenverhältnis zwischen dem zuerst ausgeschiedenen Differentiat und dem darin zuletzt gebildeten Ganggestein beträgt mehr als 5‰.

Die Abnahme des $O^{18}$-Gehaltes verläuft parallel mit der Differentiationsfolge.

Es liegt nahe zu untersuchen, ob bei der Erstarrung des Plutons von Chosica eine gravitative Trennung der Sauerstoffisotopen eine Rolle spielt. Wäre dies der Fall, dann würde der $O^{18}$-Gehalt des aus der Tiefe heraufgepressten Restmagmas am höchsten sein, und der zuletzt ausgeschiedene Lamprophyr sollte einen höhern $O^{18}$-Gehalt als der Gabbro aufweisen. Dies ist jedoch nicht der Fall. Es darf somit angenommen werden, dass die Aenderung des $O^{18}$-Gehaltes mit dem Abkühlungsvorgang in Beziehung steht. d.h. dass die Gesteine einen um so höhern $O^{18}$-Gehalt aufweisen, je früher sie auskristallisiert sind.

### *Gesteinsproben der Skaergaardintrusion (Ost-Grönland)*

Herr Prof. L. R. Wager stellte in freundlicher Weise einige Gesteinsproben aus dem Gebiete der Skaergaardintrusion von Kangerdlugssuaq (Ost-Grönland) zur Verfügung. Nach L. R. Wager und W. A. Deer (1939) herrschen im Gebiete der Intrusion etwa folgende Verhältnisse:

Die Skaergaardintrusion umfasst ein Gebiet von 50 $km^2$ und durchbricht diskordant einen metamorphen sauren Gneiskomplex und die darüber liegenden Sedimentserien und Vulkanite. Den Hauptteil der basischen Intrusion bilden rhythmisch gebänderte Gesteinsserien und eine schmale Randgesteinspartie, welche an den steil stehenden Rändern der Intrusion anliegt und ausserdem die gebänderten Gesteinsserien überdeckt. Die Abkühlung des Plutons erfolgte von oben und von der Seite her, sodass die Randgesteine in der Erstarrungsfolge älter sind als die gebänderten Partien. Das Randgestein bildet einen relativ scharfen Kontakt mit dem innern Intrusivkörper. Es besteht aus einem Olivingabbro, in dem häufig saure Einschlüsse von Granophyren auftreten. Nach der Auffassung von L. R. Wager und W. A. Deer entspricht die chemische Zusammensetzung dieses Gesteins jener des ursprünglichen Magmas.

Die gebänderten Gesteinsserien zeigen deutlich eine "rhythmic layering." Es entspricht dies einer rhythmischen Aenderung in den Proportionen der hellen (Plagioklas) und der dunklen (Olivin und Pyroxen) Gemengteile. Die schweren und leichten Bestandteile sind gravitativ getrennt. Die Mächtigkeit dieser Serie beträgt 2000 m. Die chemische und mineralogische Zusammensetzung dieser Gesteinsserien ändert stetig von unten nach oben. Der Anorthitgehalt der Plagioklase nimmt nach oben hin ab ($An_{61}$-$An_{30}$), und die Olivine und Pyroxene werden eisenreicher ($Fa_{34}$-$Fa_{97}$ resp. $Fs_{41}$-$Fs_{70}$).

Die in der Arbeit von L. R. Wager und W. A. Deer ausführlich beschriebenen Gesteinstypen des innern gebänderten Komplexes der Intrusion seien hier kurz angeführt: Die tiefste aufgeschlossene Gesteinsserie besteht aus einem Hypersthen-Olivingabbro. Darüber folgt ein in der Hauptsache olivinfreier Gabbro. Dieser geht in einen Ferrogabbro über, der besonders in den obern Partien extrem eisenreich ist (purple band type). Basische Hedenbergitgranophyre bilden den Abschluss. L. R. Wager und W. A. Deer vermuten, dass noch weitere gebänderte Gesteinsserien in der Tiefe existieren, wobei die durchschnittliche Zusammensetzung dieser Gesteine jener der Randgesteine entspricht.

Der Intrusionsmechanismus des gebänderten Hauptteils der Skaergaardintrusion ist problematisch. L. R. Wager und W. A. Deer treten nicht näher auf die Frage der Intrusionsfolge ein. Sie stellen auf Grund von Feldbeobachtungen fest, dass der Pluton die Form eines umgekehrten Kegels (Trichterintrusion) aufweist, der nordwärts geneigt ist. Weiterhin nehmen sie an, dass sich das Eindringen des Magmas in den Trichter ohne Unterbrüche vollzog, wobei das verdrängte Gesteinsmaterial explosiv nach aussen hin geschleudert wurde. Die beiden Autoren deuten die Bänderung der Gesteinsserien, die Fluidaltextur und die Orientierung der blätterigen Mineralien als eine Folge von Konvektionsströmungen des Magmas.

An dieser Stelle sei auf die einige Jahre später erschienene Arbeit von C. Burri und P. Niggli (1945) hingewiesen, worin auf Grund der Feldbeobachtungen von L. R. Wager und W. A. Deer versucht wird, die Entstehung des Skaergaardplutons abzuklären.

Obschon L. R. Wager und P. Niggli verschiedene Ansichten über den Intrusionsmechanismus vertreten, kommen beide zum Ergebnis, dass es sich um ein Beispiel einer Kristallisationsdifferentiation handle.

Die Gesteinsproben, die vom Verfasser auf das relative $O^{18}/O^{16}$-Verhältnis geprüft wurden, entstammen dem gebänderten Hauptteil des Skaergaardplutons und sind im folgenden mit der entsprechenden Literaturangabe (Beschreibung und chemische Analyse) angeführt: (L. R. Wager und W. A. Deer).

Nr. 4067: Hypersthen-Olivingabbro, S.88 entspricht Nr. 4077, S.89, Fig. 24, Pl. 15, Table X, Olivin und Pyroxen analysiert: S.72, 77.

Nr. 1974: Fayalit-Ferrogabbro (purple band type), S.111, Pl. 17.

Nr. 3046: Hedenbergitgranophyr, S.210, entspricht Nr. 3047, S.210, Table XXXIV, Pl. 23.

Die Bestimmungen der relativen $O^{18}/O^{16}$-Verhältnisse sind in der Tab. 10 zusammengestellt. Leider waren die Gesteinsproben nicht ganz frisch.

*Tab.* 10

| *Nr.* | *Gesteinsart* | *Rel.* $O^{18}/O^{16}$*-Verh.* (‰) |
|---|---|---|
| 17 | Hypersthen-Olivingabbro (4067) | — 8·3 |
| 16 | Fayalit-Ferrogabbro (1974) | —10·2 |
| 32 | Hedenbergitgranophyr (3046) | —15·9 |

Aus der leider nur beschränkten Anzahl von Messresultaten ist zu ersehen, dass der $O^{18}$-Gehalt der Proben sich im gleichen Sinne ändert, wie in den vorigen Beispielen. Die Unterschiede der einzelnen Werte sind beträchtlich. Es liegt deshalb nahe, zu schliessen, dass im Verlaufe der magmatischen Differentiation eine Isotopenfraktionierung erfolgt.

### *Gesteinsfolge des Intrusivmassives von Ocna de Fer (Banat, Rumänien)*

Als letztes Beispiel seien einige Gesteinsproben aus dem Massiv von Ocna de Fer (Banat, Rumänien) angeführt. A. Codarcea (1932) untersuchte dieses Gebiet geologisch und petrographisch. Er führt darüber unter anderm aus: Das Massiv von Ocna de Fer-Dognecea bildet den obersten Teil eines Lakkolithen, dessen Gewölbe eine ziemlich unregelmässige Oberfläche aufweist. Es können nur wenige Gesteinstypen unterschieden werden. Im nördlichen Teil des Massivs dominieren Granite (granites banatiques). Den Hauptteil bilden Granodiorite. Die mineralogische Zusammensetzung und die Struktur dieser teilweise porphyrisch ausgebildeten Gesteinstypen variiert sehr stark, wie die von A. Codarcea angeführten Daten deutlich zeigen.

An der Peripherie des Massivs treten feinkörnige bis dichte Aplite, Mikropegmatite und hydrothermale Gänge auf. Der Autor kommt zum Schluss, dass die Hauptgesteinstypen des Massivs Differentiationsprodukte desselben Magmas darstellen. Es war deshalb aufschlussreich, diese Gesteinsproben auf die relative Häufigkeit der Sauerstoffisotopen zu prüfen. Die Resultate sind in der Tab. 11 zusammengestellt.

Die Fundstellen dieser Gesteinsproben liegen z.T. weit auseinander (vergl A. Codarcea 1932, geol. Karte):

Granodiorit: Ogasul Dealovat, Steinbruch am Rande des Massivs.
Granodioritporphyrit: Valea Groza Mare, Steinbruch.
Granito-Granodiorit: Reichenstein, Steinbruch.
Granit: Valea Moravita, Arsura, Vasiova.

Eine eingehende Beschreibung dieser Proben findet sich bei A. Codarcea auf S.352 ff. und S.392.

Auch in diesem Beispiel ist eine gleichsinnige Aenderung des $O^{18}$-Gehaltes im Verlaufe der Differentiation unverkennbar. Obwohl die Gesteinsproben chemisch und mineralogisch wenig voneinander abweichen, beträgt der gesamte Unterschied der Isotopenverhältnisse etwa 4·5‰. Ueber die Ausscheidungsfolge der verschiedenen körnigen Gesteinsarten dieses Plutons hat sich A. Codarcea nicht geäussert. Es ist deshalb nicht feststellbar, ob auch in diesem Fall die Sauerstoffisotopenverteilung parallel geht mit dem Erstarrungsalter. Hingegen ist der Granodioritporphyrit Nr. 261/1928 als gangförmiges Vorkommen in den "Banatiten" sicher jünger als diese; er sollte demnach, entsprechend den bis-

*Tab.* 11

| *Nr.* | *Gesteinsart ("Banatite")* | *Rel.* $O^{18}/O^{16}$*-Verh.* (‰) |
|---|---|---|
| 9 | Granodiorit (1168a) | −2·7 |
| 18 | Granodioritporphyrit (261/1928) | −3·7 |
| 8 | Granito-Granodiorit (197) | −5·7 |
| 7 | Granit (183/1928) | −7·3 |

herigen Feststellungen, den geringsten $O^{18}$-Gehalt aufweisen, was jedoch nicht der Fall ist.

Aus den vorliegenden, an Zahl allerdings noch bescheidenen Messresultaten können etliche, wenn auch keineswegs endgültige Resultate gewonnen werden.

Die untersuchten Gesteins- und Mineralproben sind die durch Abkühlung einer magmatischen Silikatschmelze gebildeten Erstarrungsprodukte. Es konnte festgestellt werden, dass bei der sukzessiven Festwerdung eine Sauerstoffisotopenfraktionierung stattfindet und zwar offenbar in dem Sinne, dass die Produkte, welche in einem zeitlich früheren Stadium der magmatischen Kristallisation ausgeschieden wurden, einen höhern $O^{18}$-Gehalt aufwiesen als solche, die später gebildet wurden. Dafür sprechen eindeutig die beiden ersten angeführten Beispiele (Leucitbasanit und Mineralien und Gesteine des Bavenoplutons). Auch bei den untersuchten Gesteinen des Plutons von Chosica und der Skaergaardintrusion scheint mit dem Fortschreiten des Verfestigunsprozesses eine Verarmung des $O^{18}$-Gehaltes Hand in Hand zu gehen, doch ist in beiden Beispielen die Kristallisationsfolge nicht mit derselben Sicherheit feststellbar. Eine nicht abgeklärte Ausnahme bildet im zuletzt behandelten Beispiel der Granodioritporphyrit, der jünger ist als die "Banatite", die er durchbricht und trotzdem einen höhern $O^{18}$-Gehalt aufweist als diesselben.

Es wäre erwünscht zu untersuchen, ob die an natürlichen Erstarrungsprodukten nachgewiesene Isotopenfraktionierung ebenso in künstlich hergestellten Erstarrungsprodukten auftritt. An dieser Stelle sei erneut auf die im Abschnitt "Isotopenfraktionierung" (S. 15) beschriebenen Versuche hingewiesen. Wie dort angeführt wird, gelang es unter gewissen Umständen, bei der thermischen Umsetzung der Silikate Isotopenfraktionierungen zu erzeugen. Es muss jedoch betont werden, dass zwischen den beiden Vorgängen—der thermischen Umsetzung von Silikaten und dem Abkühlungsvorgang eines Magmas—keine Analogie besteht. Beide Vorgänge haben nur die Eigenschaft gemeinsam, dass sie bei hoher Temperatur ablaufen.

Im folgenden soll kurz erörtert werden, ob Silikatgesteine von verschiedenem stratigraphischen Alter im relativen $O^{18}/O^{16}$-Verhältnis voneinander abweichen. Um diese Frage abzuklären, sollten die relativen $O^{18}/O^{16}$-Verhältnisse von verschiedenaltrigen Gesteinsproben, die auf analoge Weise entstanden sind, miteinander verglichen werden können.

Dazu würden sich als Untersuchungsmaterial z.B. basische Ergussgesteine wie die Basalte, eignen. Leider verfügten wir nicht über eine Folge von verschiedenaltrigen Basaltproben. Die von uns ausgewählten Gesteine sind einige Granitproben, die wohl verschiedenaltrig sind, aber kaum auf analoge Weise entstanden sind; z.T. ist ihre Genese noch umstritten. Es ist somit noch nicht möglich, die Frage, ob zwischen dem relativen $O^{18}/O^{16}$-Verhältnis und dem stratigraphischen Alter von Silikatgesteinen eine Beziehung besteht, abzuklären. Trotzdem sollen im folgenden die relativen $O^{18}/O^{16}$-Verhältnisse dieser Granitproben miteinander verglichen werden, da, wie aus den Resultaten der Tab. 12 hervorgeht, gewisse Schlüsse gezogen werden können.

Die Auswahl der Proben, die Literaturangaben über die Beschreibung der Gesteine und ihr stratigraphisches Alter sind hier kurz zusammengestellt:

Rapakiwigranit (Uhlu-Granit, 50 km N.W. Åbo, Finland) J. J. Sederholm (1928).
Ragundagranit (Ragunda, Schweden), A. G. Högböm (1909).
Granit de Rostrenen (Bretagne, Frankreich), Ch. Barrois (1884).
Granit von Barr-Andlau (Vogesen, Frankreich), H. Rosenbusch (1777), A. Kissling (1914), J. Jung (1928).
Bavenogranit (Baveno, Oberitalien), P. Gallitelli (1937), V. Novarese (1933).
Granit aus dem Massiv von Ocna de Fer (Banat, Rumänien), A. Codarcea (1932).
Granit aus dem Pluton von Chosica (Peru), P. Bearth (1938).
Bergellergranit (Albignagletscher, Bergell, Schweiz), R. Staub (1918).

In der Tab. 12 sind die Altersangaben und die relativen $O^{18}/O^{16}$-Verhältnisse angeführt. Die Proben sind nach dem Alter geordnet.

*Tab.* 12

| *Nr.* | *Granitproben* | *Stratigraphisches Alter* | *Rel.* $O^{18}/O^{16}$*-Verh.* (‰) |
|---|---|---|---|
| 15 | Ragundagranit | Jotnisch | −2·7 |
| 14 | Rapakiwigranit | Jotnisch | −2·9 |
| 13 | Granit de Rostrenen | Unterkarbon | −3·3 |
| 53 | Granit von Barr-Andlau | Oberkarbon | −6·4 |
| 10 | Bavenogranit | Perm | −3·8 |
| 7 | Granit aus dem Massiv von Ocna de Fer | Obere Kreide | −7·3 |
| 2 | Quarzmonzonit aus dem Pluton von Chosica | Tertiär | −9·5 |
| 1 | Bergellergranit | Tertiär | −4·8 |

Die in der Tab. 12 zusammengestellten $O^{18}/O^{16}$-Verhältnisse weichen deutlich voneinander ab. Die Unterschiede zwischen den einzelnen $O^{18}/O^{16}$-Verhältnissen sind etwa von derselben Grössenordnung wie jene der vorher behandelten Beispiele. Der Altersunterschied zwischen der ältesten und der jüngsten untersuchten Granitprobe dürfte grössenordnungsmässig 1500 Jahrmillionen betragen. Der Unterschied im relativen $O^{18}/O^{16}$-Verhältnis beträgt 6·8‰. Aus diesem Ergebnis wird man folgern müssen, dass das Sauerstoffisotopenverhältnis weniger vom geologischen Alter abhängt als von andern Faktoren und sich deshalb nicht eignet, zur Abklärung von Altersfragen beizutragen.

Mit diesen Ausführungen soll dieses Kapitel abgeschlossen werden. Wir werden aber in einem spätern Zeitpunkt versuchen, die Beziehung Isotopenverhältnis—Gesteinsalter an Hand von geeigneterem Gesteinsmaterial weiter abzuklären.

Anschliessend sollen die relativen $O^{18}/O^{16}$-Verhältnisse von verschiedengradig metamorphen Gesteinsproben angeführt werden; denn es war naheliegend zu untersuchen, ob eventuell ein Zusammenhang zwischen der Metamorphose und dem relativen $O^{18}/O^{16}$-Verhältnis besteht.

Bei der Auswahl der Proben wurde darauf geachtet, verschiedengradig umgewandelte Glieder einer metamorphen Abfolge zu untersuchen.

*Bestimmung des relativen* $O^{18}/O^{16}$*-Verhältnisses in metamorphen Gesteinsproben*

Ein Gestein (Eruptivgestein oder Sedimentgestein) kann durch verschiedene Faktoren, die einzeln oder zusammen wirken können, umgewandelt werden. Es fragt sich, in welcher Art

diese verschiedenen Faktoren das ursprüngliche relative $O^{18}/O^{16}$-Verhältnis verändern. Um eine Antwort auf diese Frage zu finden, wurde danach getrachtet, solche Beispiele auszuwählen, bei denen nur ein Faktor die Gesteinsumwandlung bewirkte. Dies ist z.B. dann der Fall, wenn ein Gestein infolge Temperaturanstieges umkristallisiert, also bei thermo- oder kontakt-metamorphen Vorgängen ohne Stoffzufuhr.

*Kontaktmetamorphe Steigerschiefer am Barr-Andlaugranit (Vogesen, Frankreich)*

Ein klassisches Beispiel einer Kontaktmetamorphose ist dasjenige der Steigerschiefer, die am Kontakt des Granits von Barr-Andlau (Vogesen, Frankreich) umgewandelt wurden. Dieses von H. Rosenbusch (1877) bekanntgewordene Beispiel sei anschliessend kurz dargelegt:

Der Granit von Barr-Andlau ist in die Steigerschiefer eingedrungen. Diese Tonschieferschichten erfuhren am Kontakt mit dem Granit eine sukzessive Umwandlung. H. Rosenbusch unterscheidet drei annähernd konzentrische Zonen verschiedenen Grades der Metamorphose:

1. Zone der Knotentonschiefer:

Es ist die Zone der schwächsten Metamorphose. Die Umwandlung des Tonschiefers äussert sich darin, dass sich das Pigment der Schiefer in verschiedenartigen Formen anhäuft. Der Eisenglanz wird teilweise oder ganz zu Magnetit reduziert. Die kohlige Substanz wandelt sich zu Graphit um. Die Schiefergrundmasse bleibt sonst unverändert.

2. Zone der Knotenglimmerschiefer:

Die Schiefer weisen ein gröberes Korn auf und erhalten Glimmerschieferhabitus. An Stelle des Chlorits tritt brauner Magnesia-Glimmer. Die Pigmenthäufungen sind stärker, jedoch nicht kristallin. Sporadisch tritt Staurolith auf.

3. Zone der Hornfelse:

Es ist das höchst metamorphe Produkt der Steigerschiefer im unmittelbaren Kontakt des Granites. Die ursprüngliche Schichtung ist nicht mehr feststellbar, und auch die Knoten und die kohlige Substanz sind verschwunden. Dagegen bildete sich Andalusit.

Ein Vergleich der chemischen Analysen der verschiedengradig metamorphen Glieder zeigt, dass die Schwankungen der Analysenwerte in keiner Beziehung stehen zur Entfernung vom Granit und damit zur Intensität der Metamorphose und dass keine Zufuhr von Stoffen aus dem Granit stattgefunden hat. Die Schwankungen der Analysenwerte sind bedingt durch die ursprüngliche verschiedene chemische Zusammensetzung der Steigerschiefer.

In einer Hinsicht lässt sich allerdings eine chemische Veränderung der Kontaktgesteine nachweisen: Mit zunehmender Intensität der Metamorphose, d.h. mit abnehmendem Abstand vom Granit, vermindert sich der Wassergehalt.

Es wurde in Gesteinsproben der drei von H. Rosenbusch unterschiedenen Zonen das relative $O^{18}/O^{16}$-Verhältnis bestimmt und ausserdem auch in dem die Kontaktmetamorphose erzeugenden Granit und im nicht kontaktmetamorphen Ausgangsgestein (Steigerschiefer).

*Tab.* 13*a*

| *Nr.* | *Gesteinsproben* | *Abstand vom Granitkontakt in m* | *Rel.* $O^{18}/O^{16}$*-Verh.* (‰) |
|---|---|---|---|
| 53 | Granit von Barr-Andlau | | −6·4 |
| 52 | Andalusithornfels | 0·5 | −3·3 |
| 51 | Andalusit-Biotitschiefer (Knotenglimmerschiefer) | 100 | −0·5 |
| 50 | Knötchentonschiefer | 1,520 | +0·3 |
| 49 | Tonschiefer (Steigerschiefer, nicht kontaktmetamorphes Ausgangsgestein) | 11,850 | +1·3 |

Die Resultate lassen erkennen, dass mit zunehmender Metamorphose in der Richtung des Granitkontakts der $O^{18}$-Gehalt der Proben abnimmt. Der $O^{18}$-Gehalt vermindert sich nicht gleichmässig, sondern er nimmt in der Nähe des Kontaktes rascher ab.

Dasselbe Ergebnis konnte an einem andern Beispiel einer Kontaktmetamorphose beobachtet werden. Es handelt sich dabei um die Umwandlung von Tonschiefern am Kontakt des Granits von Huelgoat (Bretagne, Frankreich). Die Resultate sind in der Tab. 13b zusammengestellt.

*Tab. 13b*

| *Nr.* | *Gesteinsproben* | *Rel.* $O^{18}/O^{16}$*-Verh.* (‰) |
|---|---|---|
| 56 | Andalusitschiefer | +0·2 |
| 55 | Fleckschiefer | +2·5 |
| 54 | Tonschiefer | +2·9 |

Es stellt sich die Frage, weshalb der $O^{18}$-Gehalt der Proben in Richtung des Granits, d.h. mit zunehmender Metamorphose abnimmt. Wie schon erwähnt, wurde das Gestein infolge Temperatursteigerung entwässert und umkristallisiert. Nimmt deshalb der $O^{18}$-Gehalt ab? Wegen des thermodynamischen Verhaltens der beiden Sauerstoffisotopen ist es doch unwahrscheinlich, dass bei der Metamorphose $O^{18}$-reiches Wasser verdampft. Wir kommen eher zum Schluss, dass der Granit, der die Metamorphose bewirkte, die Ursache der $O^{18}$-Abnahme ist. Die intrudierende Granitschmelze ist ja keineswegs "trocken," sondern sie besteht aus schwer- und leichtflüchtigen Bestandteilen. Die bei der Abkühlung zuerst gebildeten festen Phasen bestehen vorwiegend aus schwerflüchtigen Bestandteilen. Die leichtflüchtigen Stoffe werden somit in der Restlösung angereichert, und der Dampfdruck steigt an. Diese gasförmigen Produkte, die in das Nebengestein eindringen, weisen einen geringeren $O^{18}$-Gehalt auf als der Granit (vergl. Resultate des letzten Kapitels). Ein Austausch der Isotopen kann ohne weiteres stattfinden, da ja der Abkühlungsprozess sehr lange dauert. Dieser pneumatolytische Vorgang, der keine Stoffzufuhr bewirkt, wohl aber die Umkristallisation begünstigt, bedingt offenbar die Abnahme des $O^{18}$-Gehaltes in Richtung des Granitkontakts.

### *Metamorphe Gesteinsserie aus Knaekdalen (Fraenkelland, Ost-Grönland)*

Nicht so einfach wie bei den Beispielen von Barr-Andlau und Huelgoat sind die Verhältnisse bei einer weiteren Untersuchungsreihe. Es handelt sich um spät-präkambrische Sedimente der Petermann-Serie Ostgrönlands, die kontinuierlich in einen Migmatitkörper mit granitischem Kern übergehen und die während einer schwachen Faltung zunächst nur durch Thermometamorphose, im engern Kontaktbereich aber auch durch Stoffaustausch umgeprägt worden sind. Die geologisch-petrographischen Verhältnisse sind von E. Wenk und J. Haller (1952), deren Sammlungen das Untersuchungsmaterial entnommen wurde, beschrieben worden. Die auf ihr relatives $O^{18}/O^{16}$-Verhältnis geprüften Proben stammen aus einem 20 km langen Querprofil

(E. Wenk und J. Haller, 1952 Tafel 2 und Fig. 16 S.27), das von der am Rande des Inlandeises gelegenen Petermann-Kette aus Knaekdalen folgt und im Osten bis zum innersten Teil des Kaiser Franz Joseph Fjordes reicht. Die unten zusammengestellten Gesteinsproben repräsentieren—mit Ausnahme der beiden zuletzt angeführten granitischen Gesteine—tonige Glieder der Petermann-Serie; sie sind von Westen nach Osten fortschreitend und zugleich im Sinne zunehmender Gesteinsumwandlung angeordnet.

*Westen*

Tonschiefer: Westausläufers des Eckberges 2020 m, Petermann-Kette (J.H. 548).

Chlorit-Sericitphyllit mit Porphyroblasten von Biotit und Granat: Phyllitserie in der Basis des Magog, Knaekdalen, 1100 m. (J.H. 543).

Dunkelgrauer Phyllit mit Porphyroblasten von Biotit und Granat: Knaekdalen Nordseite, N.E. Gateway-Moräne, 1050 m. (G.W. 28a).

Plagioklasführender Granatglimmerschiefer: Knaekdalen, Camp 1 der L. Boyd Expetition 1933, 600 m. (G.W. 20).

Disthenführender Granat-Zweiglimmer-Plagioklasgneis: Zwischen Camp. 1 der L. Boyd-Exp. und dem Zusammenfluss von Knaekelven und Tridentelven, 610 m. (G.W. 71d).

Muskowit- und epidotführender Albitaplit: Knaekelven, unmittelbar ob dem Zusammenfluss von Knaekelven und Tridentelven, 500 m (G.W. 70).

*Osten*

Hornblendeführender Epidot-Biotit-Plagioklasgneis: N-Ufer Kaiser Franz Joseph Fjord, W-Mündung Knaekdalen (G.W. 85).

Die relativen $O^{18}/O^{16}$-Verhältnisse sind in der Tab. 14 zusammengestellt.

*Tab.* 14

| *Nr.* | *Gesteinsproben* | *Rel.* $O^{18}/O^{16}$-*Verh.* |
|---|---|---|
| 42 | Tonschiefer (J.H. 548) | −2·4 |
| 43 | Chlorit-Sericitphyllit (J.H. 543) | −4·1 |
| 44 | Dunkelgrauer Phyllit (G.W. 28a) | −5·5 |
| 45 | Plagioklasführender Granatglimmerschiefer (G.W. 20) | −4·9 |
| 46 | Disthenführender Granat-Zweiglimmer-Plagioklasgneis (G.W. 71d) | −3·0 |
| 47 | Muskowit- und epidotführender Albitaplit (G.W. 70) | −8·8 |
| 48 | Hornblendeführender Epidot-Biotit-Plagioklasgneis (G.W. 85) | −6·1 |

Diese Zahlen variieren in folgender Weise: Der $O^{18}$-Gehalt der drei ersten Gesteine (42, 43, 44) nimmt mit zunehmender Metamorphose ab, wie es bei den beiden vorher beprochenen kontaktmetamorphen Serien aus den Vogesen und aus der Bretagne der Fall war. Im grönländischen Beispiel sind somit beim Uebergang von schwachmetamorphen Tonschiefern zu Phylliten der Sericit-Chloritzone und der Biotit-Granatzone keine neuen Verhältnisse festzustellen. Der $O^{18}$-Gehalt nimmt in den östlich anschliessenden, stärker metamorphen Aequivalenten dieser Tonserie wieder zu, und zwar in jenem Teil des Profils, indem die von mm-grossen Porphyroblasten gespickten Phyllite in granatreiche, gleichkörnige Glimmer-

schiefer und in Gneisse übergehen. In mineralfazieller Hinsicht gehört das Gestein Nr. 45 der Granat-Staurolith-Plagioklaszone an und die Probe Nr. 46 schon der stark feldspatisierten und von Pegmatitadern und -Linsen durchbrochenen Zone, in welcher Mikroklin auftritt und in der offensichtlich Stoffzufuhr stattgefunden hat. Nach der Ansicht von E. Wenk und J. Haller (1952) sind sowohl die von Westen nach Osten zunehmende Metamorphose der Petermannsedimente, als auch die im Osten festellbare metasomatische Alkalizufuhr (Feldspatisierung) und auch die Bildung des Migmatitkomplexes auf die gleiche Ursache zurückzuführen, nämlich auf den Emporstieg granitischer Lösungen während der Orogenese (synorogener Granit im Kern des schalig gebauten Migmatitkörpers zwischen Nordenskiöld-Gletscher und der Mündung von Knaekelven).

Folgen wir dieser geologischen Interpretation, dann hätten beim Aufstieg der granitischen Lösungen während der Orogenese leichtflüchtige, gasförmige und in Bezug auf die metamorphen Sedimente $O^{18}$-arme Bestandteile sämtliche verschiedengradig metamorphen Glieder der Petermann-Serie durchdrungen. Fernerhin wären relativ $O^{18}$-reiche Alkalilösungen in das Nebengestein eingedrungen, denn es scheint, dass der metasomatische Vorgang (Feldspatisierung) die Erhöhung des $O^{18}$-Gehaltes der angrenzenden Gesteine (45 und 46) verursachte. Dies ist insofern möglich, da der Migmatitkomplex keineswegs homogen ist, so dass sicherlich der $O^{18}$-Gehalt stark variiert.

Für die Sauerstoffisotopen-Verteilung könnte aber auch der postorogene Granit verantwortlich sein, der auf beiden Seiten von Knaekdalen Lagergänge bildet. Dieser helle, mittelkörnige Zweiglimmer-Mikroklin-Oligoklasgranit ist homogen und frisch und variiert nur wenig in der mineralogischen Zusammensetzung. Der spät-postorogene Intrusivgranit wurzelt in der Region des Nordenskiöld-Gletschers. Die Untersuchungen von N. E. Odell (1939), W. Huber (1950), E. Wenk und J. Haller (1952) haben zwar gezeigt, dass die Intrusion dieses späten Granits die regional feststellbare progressive Metamorphose nicht zur Folge hatte, denn die beobachtbaren Kontakterscheinungen sind gering.

Dennoch ist es möglich, dass diese Granitintrusion die $O^{18}/O^{16}$-Verhältnisse der metamorphen Sedimente z.B. durch pneumatolytische Vorgänge derart beeinflusste, dass eine Abnahme des $O^{18}$-Gehaltes gegen Osten hin auftrat.

Dieses interessante, aber auch komplexe Beispiel zeigt, dass es zur Zeit noch verfrüht ist, derartige petrogenetische Vorgänge mit der Aenderung der relativen Häufigkeit der Sauerstoffisotopen in Zusammenhang zu bringen. Um abzuklären, in welcher Art eine Beziehung zwischen dem $O^{18}/O^{16}$-Verhältnis und dem metamorphen Vorgang besteht, ist es vorderhand erwünscht, einfachere Beispiele zu untersuchen.

S. R. Silverman (1951) bestimmte ebenfalls in den verschiedengradig metamorphen Gliedern einer Gesteinsfolge das relative $O^{18}/O^{16}$-Verhältnis. Es handelte sich dabei um die Umwandlung von Tonschiefern in Granat-Glimmerschiefer. Von einigen Ausnahmen abgesehen konnte der Autor feststellen, dass der relative $O^{18}$-Gehalt mit zunehmender Metamorphose abnimmt.

Wir haben noch in etlichen Einzelbeispielen von Silikatgesteinsproben verschiedenen Alters und Ursprungs—unter anderm auch in einigen nichtmetamorphen Sedimentgesteinen—das relative $O^{18}/O^{16}$-Verhältnis bestimmt. Al

Abschluss der vorliegenden Arbeit sollen die Resultate sämtlicher untersuchter Proben zusammengestellt werden.

*Zusammenstellung der relativen $O^{18}/O^{16}$-Verhältnisse von Silikatgesteinen verschiedenen Alters und Ursprungs*

Die in der Abb. 4 zusammengestellten relativen $O^{18}/O^{16}$-Verhältnisse der untersuchten Silikatgesteinsproben veranschaulichen, in welcher Art und innerhalb

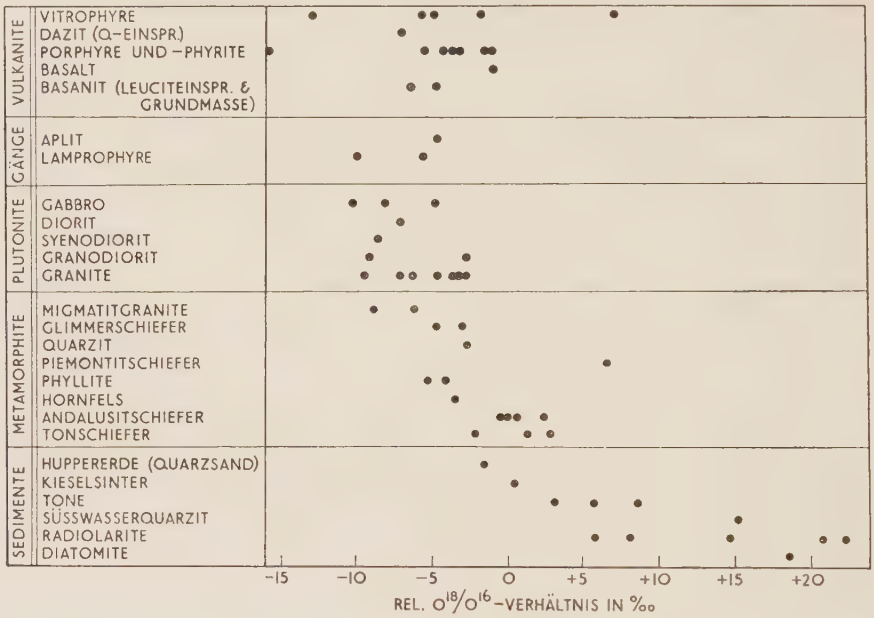


Abb. 4

Zusammenstellung der relativen $O^{18}/O^{16}$—Verhältnisse von Silikatgesteinen verschiedenen Alters und Ursprungs.

welchen Grenzen die relative Häufigkeit der Sauerstoffisotopen der Silikatgesteine variiert. Die Proben sind nach den Hauptgruppen, in welche die Silikatgesteine eingeteilt werden, geordnet. Zwischen den einzelnen Gruppen können keine scharfen Grenzen gezogen werden, sie sind durch Uebergangsglieder miteinander verbunden. Auch im Sauerstoffisotopen-Verhältnis lässt sich zwischen den verschiedenen Gesteinskategorien keine scharfe Grenze feststellen.

Aus der graphischen Darstellung (Abb. 4) ist ersichtlich, dass der $O^{18}$-Gehalt wie folgt zunimmt:

Tiefengesteine ——→ Metamorphe Gesteine ——→ Sedimentgesteine

Die relativen $O^{18}/O^{16}$-Verhältnisse der Tiefengesteine weichen stark von jenen der Sedimentgesteinen ab. Der grösste Unterschied im relativen $O^{18}/O^{16}$-Verhältnis,

der bisher vom Verfasser festgestellt werden konnte, beträgt 39‰. Dieser Unterschied ist wesentlich höher als der von S. R. SILVERMAN beobachtete (24‰). Es ist aber durchaus möglich, dass zukünftig noch grössere Unterschiede beobachtet werden können.

Die Vulkanite und die Sedimentgesteine zeigen eine viel stärkere Streuung des $O^{18}/O^{16}$-Verhältnisses als die Tiefengesteine und die Metamorphite.

Der starke Anstieg des $O^{18}$-Gehaltes in den Sedimentgesteinen wurde bereits von S. R. SILVERMAN (1951) und P. BAERTSCHI (1950) experimentell festgestellt und dessen Ursache diskutiert. Die Streuung ist hauptsächlich darauf zurückzuführen, dass sich das Austauschgleichgewicht

$$\text{Wasser} \rightleftharpoons \frac{O^{18}}{O^{16}} \rightleftharpoons \text{Silikat}$$

oft nur unvollständig einstellt. Die ziemlich grobkörnige Huppererde z.B. weist ein relativ niederes $O^{18}/O^{16}$-Verhältnis auf. Die gerundeten Quarzkörner besitzen nur eine geringe Oberfläche und vermutlich fand deshalb kein wesentlicher Isotopenaustausch zwischen ihnen und dem Wasser statt, obwohl die Gleichgewichtskonstante bei niederer Temperatur grösser als 1 ist. Anders verhält es sich bei den stark dispersen Kieselerden. Das Austauschgleichgewicht konnte sich einstellen, und es fand eine $O^{18}$-Anreicherung statt. Dasselbe gilt auch für die Tone. Obwohl diese ein relativ kleines Porenvolumen besitzen, sind sie doch sehr feinkörnig und können mit dem Wasser reagieren. Ebenfalls an $O^{18}$ angereichert ist der Süsswasserquarzit. Die ausgeflockte Kieselsäure begünstigte einen Austausch mit dem chemisch gebundenen Sauerstoff des Wassers.

Es ist naheliegend, Wasser und Silikate unter geeigneten Bedingungen auf einander einwirken zu lassen, um die Austauschreaktion genauer abzuklären. Wir gedenken, derartige Experimente auszuführen. Sie lassen sich ohne grössere technische Schwierigkeiten bewerkstelligen.

Die relativen $O^{18}/O^{16}$-Verhältnisse der metamorphen Gesteine sind im allgemeinen etwas niedriger als jene der Sedimentgesteine. Nur der Piemontitschiefer—ein umgewandelter Radiolarit—weist einen höhern $O^{18}$-Gehalt auf. Es scheint, dass die Umwandlung und die damit verbundene Umkristallisation den $O^{18}$-Gehalt des ursprünglichen Gesteins nicht wesentlich beeinflusste.

Die Ursache der grossen Schwankungen des $O^{18}/O^{16}$-Verhältnisses bei den Vulkaniten ist nicht abgeklärt.

Mit diesen Ausführungen soll diese Arbeit abgeschlossen werden. Die Ergebnisse zeigen, dass zwischen dem relativen $O^{18}/O^{16}$-Verhältnis und der Genese von Silikatgesteinen eine Beziehung besteht. Die nächste Aufgabe besteht nun darin, diese Beziehung genauer abzuklären. Um dieses Ziel zu erreichen, ist es notwendig, zahlreiche, geologisch möglichst genau abgeklärte Beispiele von Silikatgesteinsfolgen auf das relative $O^{18}/O^{16}$-Verhältnis zu prüfen und zu erforschen, ob eine Gesetzmässigkeit besteht. Heute wäre es noch verfrüht, das Sauerstoffisotopen-Verhältnis zur Abklärung petrogenetischer Fragen beizuziehen.

*Tab.* 15. *Zusammenstellung sämtlicher untersuchten Silikatgesteinsproben mit Angabe des Fundorts, des stratigraphischen Alters und des relativen $O^{18}/O^{16}$-Verhältnisses*

| *Nr.* | *Gesteinsprobe* | *Fundort* | *Stratigraphisches Alter* | *Rel. $O^{18}/O^{16}$-Verh. in ‰* | *Nr.* |
|---|---|---|---|---|---|
| | *Plutonite* | | | | |
| 1 | Bergellergranit | Albignagletscher, 2440 m, Bergell (Schweiz) | Tertiär | −4·8 | 1 |
| 2 | Quarzmonzonit 72 | Autisha | | −9·5 | 2 |
| 3 | Granodiorit 22 | Eulaliatal unterhalb Schlucht von Puchi, Pluton von Chosica (Peru) | Tertiär | −9·2 | 3 |
| 4 | Syenodiorit 24 | | | −8·8 | 4 |
| 5 | Diorit 26 | | | −7·4 | 5 |
| 6 | Gabbro 28 | | | −4·6 | 6 |
| 7 | Granit 183/1928 | Valea Moravita, Forstparzelle Arsura, Banatit-Massiv (Rumänien) | Obere Kreide | −7·3 | 7 |
| 8 | Granito-Granodiorit 197 | Reichenstein, Steinbruch | | −5·7 | 8 |
| 9 | Granodiorit 1168A | Ogasul Dealovat, Steinbruch | | −2·7 | 9 |
| 10 | Bavenogranit | Steinbruch Baveno (Ober-Italien) | Perm | −3·8 | 10 |
| 11 | Biotit des Bavenogranits | | | −3·5 | 11 |
| 12 | Helle Gemengteile des Bavenogranits | | | −4·6 | 12 |
| 13 | Granit von Rostrenen | Rostrenen, Bretagne (Frankreich) | Unterkarbon | −3·3 | 13 |
| 14 | Rapakiwigranit | Uhlu, 50 km N.W. Åbo (Finland) | Jotnisch | −2·9 | 14 |
| 15 | Ragundagranit | Ragunda (Schweden) | Jotnisch | −2·7 | 15 |
| 16 | Fayalit-Ferrogabbro 1974 | Skaergaardintrusion, Kangerdlugssuaq (Ost-Grönland) | Eocaen | −10·2 | 16 |
| 17 | Hypersthen-Olivingabbro 4067 | | | −8·3 | 17 |
| | *Ganggesteine* | | | | |
| 18 | Granodioritporphyrit 261/1928 | Valea Groza Mare, Steinbruch, Banatit-Massiv (Rumänien) | Obere Kreide | −3·7 | 18 |
| 19 | Aplit im Bavenogranit | Steinbruch Baveno (Oberitalien) | Perm | −4·6 | 19 |
| 20 | Quarz aus miarol. Hohlraum | Steinbruch Baveno (Oberitalien) | Perm | −4·6 | 20 |
| 21 | Orthoklas aus miarol. Hohlraum | | | −4·8 | 21 |
| 22 | Quarz aus Pegmatit im Bergellergranit | Albigna-Gebiet, Bergell (Schweiz) | Tertiär | 5·3 | 22 |
| 23 | Lamprophyr im Bavenogranit | Steinbruch Baveno (Ober-Italien) | Perm | −5·5 | 23 |
| 24 | Lamprophyr im Gabbro des Plutons von Chosica 3 | Huampani (Peru) | Tertiär | −9·9 | 24 |
| | *Vulkanite* | | | | |
| 25 | Granophyr | Carona, Luganeser Porphyrgebiet (Schweiz) | Perm | −1·4 | 25 |
| 26 | Granophyr | Figino | | −3·1 | 26 |
| 27 | Quarzporphyrgang | Olivella | | −5·3 | 27 |
| 28 | Quarzporphyrgang | Olivella | | −4·5 | 28 |
| 29 | Porphyrit | Monte Arbostora | | −0·9 | 29 |
| 30 | Porphyritgang | Friedhof Morcote | | −2·8 | 30 |
| 31 | Quarzporphyr | Rödö, Svartudden (Schweden) | Jotnisch | −5·4 | 31 |
| 32 | Hedenbergitgranophyr 3046 | Skaergaardintrusion, Kangerdlugssuaq (Ost-Grönland) | Eocaen | 15·9 | 32 |
| 33 | Obsidian | Roche Rosso, Lipari (Italien) | Quartär | −5·7 | 33 |
| 34 | Obsidian | Island | Quartär | −12·9 | 34 |
| 35 | Obsidian | Gammersfjord, Island | Quartär | −1·7 | 35 |

| Nr. | Gesteinsprobe | Fundort | Stratigraphisches Alter | Rel $O^{18}/O^{16}$-Verh. in ‰ | Nr. |
|---|---|---|---|---|---|
| | *Vulkanite* | | | | |
| 36 | Pechstein | Gammersfjord, Island | Quartär | −5·0 | 36 |
| 37 | Vitrophyr | Grantola (Ober-Italien) | Perm | +6·9 | 37 |
| 38 | Quarzeinsprenglinge aus Dazit | Motana, Banat (Rumänien) | Kreide | −6·9 | 38 |
| 39 | Basalt | Finkenberg b/Bonn (Deutschland) | Tertiär | +0·7 | 39 |
| 40 | Leuciteinspr. } aus Leucit- | Alter Somma Vesuv (Italien) | Quartär | −4·9 | 40 |
| 41 | Grundmasse } basanit | | | −6·7 | 41 |
| | *Metamorphite* | | | | |
| 42 | Tonschiefer J.H. 548 | Westausläufer des Eckberges, Petermann-Kette } Metamorphe Gesteinsserie aus Knaekdalen Fraenkelland (Ost-Grönland) | Praecambrium *Met*: Caledonisch | −2·4 | 42 |
| 43 | Chlorit-Sericitphyllit J.H. 543 | Phyllitserie in der Basis des Magog, Knaekdalen | | −4·1 | 43 |
| 44 | Phyllit G.W. 28a | Knaekdalen Nordseite, N.E. Gateway-Moräne | | - 5·5 | 44 |
| 45 | Granatglimmerschiefer G.W. 20 | Knaekdalen, Camp 1 der L.-Boyd-Exp. | | −4·9 | 45 |
| 46 | Granat-Zweiglimmer-Plagioklasgneis G.W. 71d | Zwischen Camp 1 der L. Boyd-Exp. und dem Zusammenfluss von Knaekelven und Tridentelven | | −3·0 | 46 |
| 47 | Albitaplit G.W. 70 | Knaekelven, ob dem Zusammenfluss v. Knaekel. u. Tridentel | | −8·8 | 47 |
| 48 | Epidot-Biotit-Plagioklasgneis G.W. 85 | N-Ufer Kaiser Franz Joseph Fjord, W-Mündung von Knaekdalen | | −6·1 | 48 |
| 49 | Tonschiefer | Oberhalb Steige, Strassenkurve } Kontaktmetamorphe Steigerschiefer am Barr-Andlau-Granit, Vogesen (Frankreich) | Cambrium *Met*: Oberkarbon | +1·3 | 49 |
| 50 | Knötchentonschiefer | Andlautal | | +0·3 | 50 |
| 51 | Andalusit-Biotitschiefer | Andlau | | −0·5 | 51 |
| 52 | Andalusit-Hornfels | Castelberg | | −3·3 | 52 |
| 53 | Granit von Barr-Andlau | Andlau | | −6·4 | 53 |
| 54 | Tonschiefer | 4·5 km E Huelgoat } Kontaktmetamorphe Tonschiefer am Granit von Huelgoat Bretagne (Frankreich) | Devon *Met*: Oberkarbon | +2·9 | 54 |
| 55 | Fleckschiefer | 2·3 km E Huelgoat | | +2·5 | 55 |
| 56 | Andalusitschiefer | Route du Gouffre, E Huelgoat | | +0·2 | 56 |
| 57 | Piemontitschiefer | Moräne Saas Fee Gletscher (Schweiz) | Jura? *Met*: Mesozoisch | +6·7 | 57 |
| 58 | Quarzit | Saas Fee (Schweiz) | Jura? *Met*: Mesozoisch | −2·6 | 58 |
| | *Sedimentgesteine* | | | | |
| 59 | Quarzsand (Huppererde) | Court b/Moutier (Schweiz) | Eocaen | −1·7 | 59 |
| 60 | Kieselsinter | Yellowstone Park (U.S.A.) | Recent | +0·3 | 60 |
| 61 | Kieselgur | Auvillar, Cantal (Frankreich) | Recent | +20·6 | 61 |
| 62 | Diatomit | Isle of Skye (Schottland) | Quartär ? | +18·4 | 62 |
| 63 | Radiolarienerde | Barbados (West-Indien) | Eocaen | +22·3 | 63 |
| 64 | Radiolarit | Falotta (Schweiz) | Oberer Jura | +5·9 | 64 |
| 65 | Radiolarit | Tschirpendecke (Schweiz) | Oberer Jura | +14·7 | 65 |
| 66 | Radiolarienhornstein | Manawali Nord-Borneo | Mesozoisch ? | +8·3 | 66 |
| 67 | Süsswasserquarzit | Domme Dordogne (Frankreich) | Eocaen | +15·2 | 67 |
| 68 | Feinsandiger Ton | Neuewelt b/Basel (Schweiz) | Mittlerer Keuper | +5·3 | 68 |
| 69 | Schieferton | Salanfe (Schweiz) | Trias | +3·1 | 69 |
| 70 | Ton | Plateau de Gergovie b/Clermont-Ferrand (Frankreich) | Miocaen | +8·6 | 70 |

Für das Interesse, das meine verehrten Lehrer, die Herren Proff. M. Reinhard, E. Wenk und P. Bearth vom Mineralogischen Institut der Universität Basel, meiner Arbeit entgegenbrachten, möchte ich ihnen meinen grossen Dank aussprechen.

Zu besonderem Dank bin ich auch Herrn Prof. W. Kuhn, Vorsteher des Physikalisch-Chemischen Instituts, verpflichtet, der mir gestattete, den Massenspektometer zu benützen.

Herrn Dr. P. Baertschi vom Physikalisch-Chemischen Institut danke ich für manche Anregung und auch dafür, dass er mich mit der Handhabung des Massenspektrometers vertraut machte.

Ebenso sei den Herren Proff. L. Vonderschmitt (Basel), L. R. Wager (Oxford) und R. L. Parker (Zürich) die Ueberlassung einiger Silikatgesteinsproben bestens verdankt.

Zum Schlusse möchte ich dem Bundesamt für Industrie, Gewerbe und Arbeit, Bern, für die Gewährung der finanziellen Mittel zur Durchführung dieser Arbeit meinen verbindlichen Dank aussprechen.

## Literaturverzeichnis

Adams, L. H. (1949–1950) Ratio of oxygen isotopes in quartz of contrasted origin; Carn. Inst. of Washington Year Book **49,** 36–37

Baertschi, P. (1950) Isotopic composition of the oxygen in silicate rocks. Nature **166,** 112

Baertschi, P. and Silverman, S. R. (1951) The determination of relative abundances of the oxygen isotopes in silicate rocks. Geochim. et Cosmochim. Acta **1,** 317–328

Baertschi, P. und Schwander, H. (1952) Ein neues Verfahren zur Messung der Unterschiede im $O^{18}$-Gehalt von Silikatgesteinen. Helv. Chim. Acta **35,** 1748

Barrois, Ch. (1884) Le granit de Rostrenen. Anal. de la Soc. Géol. du Nord **12,** 1–119

Bearth, P. (1938) Gesteine der peruanischen Anden. Schweiz. Min. Petr. Mitt. **18,** 513–590

Burri, C. und Niggli, P. (1945) Die jungen Eruptivgesteine des mediterranen Orogens **1,** 286–333

Codarcea, A. (1932) Etude géologique et pétrographique de la région Ocna de Fer-Bocsa Montana (Banat, Roumanie). Anuarul Institutului Geologic al Romaniei **15,** 261–435

Gallitelli, P. (1937) Ricerche petrografiche sul granito di Baveno. Atti Soc. Tosc. di Sc. Nat. Memorie **46,** 150

Högbom, A. G. (1909) The igneous rocks of Ragunda, Alnö, Rödö and Nordingra. Geol. Fören. Förhandl. **31,** 347–375

Huber, W. (1950) Geologisch-petrographische Untersuchungen in der innern Fjordregion des Kaiser Franz Josephs Fjordsystems in Nordostgrönland. Meddelelser om Grönland **151,** Nr. 3, 5–81

Jung, J. (1928) Action métamorphique des granites. Mémoire du Service de la Carte Géologique d'Alsace et de la Lorraine, No. 2, 362 370

Kissling, A. (1914) Geologische und petrographische Untersuchungen aus dem Granitgebiet von Barr-Andlau. Mitt. der geol. Landesanstalt v. Els.-Lothr. **9,** 282–321

Manian, S. H., Urey, H. C., und Bleakney, W. (1934) An investigation of the relative abundance of the oxygen isotopes $O^{18}$ : $O^{16}$ in stone meteorites; J. Amer. Chem. Soc. **56,** 2601–2609.

Novarese, V. (1934) L'età del Granito del Lago Maggiore. Boll. del R. Uff. Geol. d'It. **58,** No. 11

Odell, N. E. (1939) The structure of the Kaiser Franz Josephs Fjord Region, North East Greenland. Meddelelser om Grönland **119,** Nr. 6, 1–51

Parker, R. L. (1926) Ueber Lamprophyre im Granit von Baveno. Schweiz. Min. Petr. Mitt. **6,** 102–114

Rosenbusch, H. (1877) Die Steigerschiefer und ihre Contactzone an den Granititen von Barr-Andlau und Hohwald. Abhandl. zur geologischen Specialkarte von Elsass-Lothringen **1,** 1–315

Sederholm, J. J. (1928) Origin of the Rapakivi texture. Bull. de la Comm. Géol. de Finlande No. 83, 83–96

Silverman, S. R. (1951) The isotope geology of oxygen. Geochim. et Cosmochim. Acta **2,** 26–42

Staub, R. (1918) Geologische Beobachtungen am Bergellermassiv. Vierteljahresschrift der Naturf. Ges. Zürich 1–18

Tokuda, T., und Kashida, T. (1949) Collected papers, Faculty of Science, Osaka University, Series C **2** (Nr. 6), 1–2

Wager, L. R., und Deer, W. A. (1939) Geological investigations in East Greenland; Meddelelser om Grönland **105,** Nr. 4, 1–352

Wenk, E., und Haller, J. (1952) Geological explorations in the Petermann Region, Western Part of Fraenkels Land, East Greenland; Meddelelser om Grönland **111,** Nr. 3, 1–48

Geochimica et Cosmochimica Acta, 1953, Vol. 4, pp. 292 to 300. Pergamon Press Ltd., London

# Systematic variation of rare earths in monazite*

K. J. Murata, H. J. Rose, Jr., and M. K. Carron

U.S. Geological Survey, Washington 25, D.C.

(*Received* 7 *September* 1953)

ABSTRACT

Ten monazites from widely scattered localities have been analyzed for La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Y and Th by means of a combined chemical and emission spectrographic method. The analytical results, calculated to atomic percent of total rare earths (thorium excluded), show a considerable variation in the proportions of every element except praseodymium, which is relatively constant.

The general variation trends of the elements may be calculated by assuming that the monazites represent different stages in a fractional precipitation process, and by assuming that there is a gradational increase in the precipitability of rare earth elements with decreasing ionic radius. Fractional precipitation brings about an increase in lanthanum and cerium, little change in praseodymium, and a decrease in neodymium, samarium, gadolinium, and yttrium.

Deviations from the calculated lines of variation consist of a simultaneous, abnormal increase or decrease in the proportions of cerium, praseodymium, and neodymium with antipathetic decrease or increase in the proportions of the other elements. These deviations are ascribed to abnormally high or low temperatures that affect the precipitability of the central trio of elements (Ce, Pr, Nd) relatively more than that of the other elements.

The following semiquantitative rules have been found useful in describing the composition of rare earths from monazite:

1. The sum of lanthanum and neodymium is very nearly a constant at 42 $\pm$ 2 atomic percent.
2. Praseodymium is very nearly constant at 5 $\pm$ 1 atomic percent.
3. The sum of Ce, Sm, Gd, and Y is very nearly a constant at 53 $\pm$ 3 atomic percent.

No correlation could be established between the content of Th and that of any of the rare earth elements.

## Introduction

As a part of a mineralogic study of bastnaesite, monazite, and other rare earth minerals in progress in the U.S. Geological Survey, a combined chemical and emission spectrographic method has been developed for determining percentages of La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Y, and Th in these minerals. In the method, a total rare earths plus thoria precipitate is first separated chemically, special attention being paid to keeping the loss of rare earths to a minimum. The amount lost does not exceed 2 mg out of 300 mg of total rare earths. Cerium is determined volumetrically, and the remaining elements are determined through emission spectrographic analysis of the separated oxides. Spectral lines of cerium are used as an internal standard in the spectrographic determinations, following a procedure first worked out by Fassel (1949). Details of the method will be published elsewhere.

That the rare earth elements are very similar in their chemical and crystal-chemical properties and form extensive solid solutions with one another in many minerals is well known. The geochemical problem of accounting for factors that control the proportions of the individual rare earth elements in natural minerals has attracted the attention of a number of previous workers. Quite recently, Schlyter (1953) has published a detailed study of the miscibility limits of various rare earth elements in synthetic fluocerite (tysonite), $CeF_3$.

Monazite was selected by us as the first mineral for intensive study because many pure samples could be obtained readily and because the accuracy of the analytical method had first been checked on three chemically analyzed samples

* Publication authorized by the Director, U.S. Geological Survey, Washington 25, D.C.

of this mineral, kindly provided by *The Lindsay Light and Chemical Company*. We are indebted to our colleagues, C. R. NAESER and R. S. HARNER, for many helpful discussions during the course of the work.

## PREVIOUS WORK

Modern analyses of monazite in which the individual rare earth elements were determined quantitatively are few in number. References to all such analyses that have been found in the literature are compiled below.

| *Authors* | *Number of samples* | *Analytical technique* |
|---|---|---|
| GOLDSCHMIDT and THOMASSEN (1924) | 6 | X-ray fluorescence |
| BEARTH (1934) | 1 | ,, |
| MCCARTY (1935) | 10 | Emission spectrography |
| SEMEL (1936) | 2 | X-ray fluorescence |
| SAHAMA and VÄHÄTALO (1939) | 1 | ,, |
| (1941) | 2 | ,, |
| BOROVSKII and GERASIMOVSKII (1945) | 7 | ,, |
| HAMMOND (1946) | 1 | Spectrophotometry |
| WYLIE (1950) | 8 | ,, |

Within this small number of samples, all of those analyzed by GOLDSCHMIDT and THOMASSEN, by SEMEL, and by WYLIE showed only small variations in the proportions of the rare earths. This made it difficult to detect any regularities in the variations. Also it has been difficult to assess the accuracy of the several, quite different methods of analysis that have been used, so that a close comparison of the data of the several workers has not been practical.

Previous workers, nevertheless, have noticed a gross mode of variation of the rare earths, namely the relative abundance of cerium earths (La, Ce, Pr, and Nd) versus that of yttrium earths (Y, Sm, Eu, Gd, and the remaining lanthanides). Monazite, being a typical cerium earth mineral, is always characterized by a high ratio of cerium earths to yttrium earths. However, an appreciable variation in this ratio has been recognized, particularly in samples from widely separated localities. GOLDSCHMIDT and THOMASSEN (1924) and SAHAMA and VÄHÄTALO (1941) have emphasized the role of fractional precipitation in the formation of minerals that contain predominantly cerium earths or yttrium earths. The same mechanism of fractional precipitation would also explain the variations of the ratio of cerium earths to yttrium earths that are found in monazite. Samples of monazite with the highest ratios would represent the highest degree of fractionation.

## PRESENT STUDY

In order to study the mode of variation of rare earths in monazite, 10 samples from widely separated localities were analyzed. The localities of the specimens are given in Table 1. We are indebted to the following persons for specimens: W. F. FOSHAG, U. S. National Museum; H. E. KREMERS, *Lindsay Light and Chemical Company*; and J. B. MERTIE, Jr., and HOWARD JAFFE, both of the U.S. Geological Survey.

Only 3 of the 10 samples (Nos. 7, 8, and 9) were concentrates obtained from sands. There is always a possibility of such material being contaminated with xenotime or other yttrium earth minerals that would cause too high a concentration of yttrium earths to be reported for monazite. The content of yttrium earths in these samples is low, indicating that contamination is negligible. The

remaining seven samples were either coarse crystals from pegmatites or small crystals isolated from veins or country rock.

*Table* 1. *Localities of monazites studied*

| *Sample No.* | *Locality* | *Source rock* |
|---|---|---|
| 1 | No. 20 mine, Crabtree near Little Switzerland, North Carolina | Pegmatite |
| 2 | Ferros, Minas Gerais, Brazil | ,, |
| 3 | Petaca, New Mexico | ,, |
| 4 | Amelia, Virginia | ,, |
| 5 | Portland, Connecticut | ,, |
| 6 | Toluca, Cleveland County, North Carolina | Granite |
| 7 | Pacific Grove, California | Beach sand |
| 8 | Travancore, India | ,, |
| 9 | Big Horn Mountains near Medicine Butte Mountain, Wyoming | Alluvial sand |
| 10 | Bastnaesite deposit, Mountain Pass, California | Calcite-bastnaesite veins |

The analytical results are given in Table 2. The selection of the samples was most fortunate in that a considerable variation of rare earth elements was found in them. In order to work out the mode of variation it is necessary that the samples not be monotonously uniform in composition. The summation of the oxides is considered satisfactory if it falls between 98 and 102 percent, and it serves as a very useful check on the overall accuracy of the analysis.

*Table* 2. *Composition of rare earths plus thoria precipitates separated from monazites*

| *Sample* | *Weight percent* | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| $La_2O_3$ | 15·4 | 13·3 | 18·4 | 15·9 | 19·0 | 17·8 | 22·2 | 19·2 | 22·4 | 27·8 |
| $CeO_2$ | 32·1 | 41·4 | 36·9 | 36·9 | 34·9 | 40·7 | 43·3 | 42·0 | 42·3 | 53·7 |
| $Pr_6O_{11}$ | 3·8 | 5·5 | 4·2 | 4·4 | 3·9 | 4·8 | 4·5 | 5·1 | 4·4 | 4·3 |
| $Nd_2O_3$ | 18·8 | 23·0 | 18·0 | 18·0 | 14·3 | 20·0 | 17·4 | 17·9 | 15·6 | 11·6 |
| $Sm_2O_3$ | 7·8 | 5·0 | 5·7 | 4·9 | 6·4 | 3·2 | 2·8 | 2·8 | 2·3 | 1·2 |
| $Gd_2O_3$ | 3·9 | 1·5 | 2·7 | 1·6 | 3·1 | 1·0 | 1·1 | 0·8 | 0·7 | 0* |
| $Y_2O_3$ | 4·8 | 1·1 | 2·4 | 1·9 | 2·6 | 0·3 | 3·1 | 0·4 | 1·6 | 0 |
| $ThO_2$ | 12·1 | 11·3 | 10·7 | 15·5 | 15·9 | 12·5 | 7·2 | 12·4 | 12·2 | 2·8 |
| | 98·7 | 102·1 | 99·0 | 99·1 | 100·1 | 100·3 | 101·6 | 100·6 | 101·5 | 101·4 |

* Zero in unit column means element was below the sensitivity limit of the spectrographic method used. Sensitivity limit for $Gd_2O_3$ was 0·3 percent; for $Y_2O_3$, 0·1 percent.

Average percent deviation in the spectrographic determination of $La_2O_3$, $Pr_6O_{11}$, and $Nd_2O_3$ was $\pm 2$ percent of the mean; of $Sm_2O_3$, $Gd_2O_3$, and $Y_2O_3$, $\pm 5$ percent of the mean; of $ThO_2$, $\pm 3$ percent of the mean. Maximum percent deviation did not exceed a value two times larger than the average deviation for any of the elements; $CeO_2$ was determined volumetrically.

In order to study the variations of the rare earths with respect to one another, the analytical data of Table 2 have been recalculated in Table 3 on a thoria-free basis to atomic percent of the total rare earth elements. No correlation between the percentage of thoria and of any of the rare earths is apparent, so thorium is

not further discussed in this paper and attention is confined to the rare earth elements. Wylie (1948) has briefly reviewed the mode of substitution of quadrivalent thorium in monazite.

*Table 3. Composition of rare earths separated from monazites*

| *Sample* | *Atomic percent* | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | *Avg.* |
| La | 18·1 | 15.2 | 21·4 | 19·6 | 23·2 | 21·0 | 24·0 | 22·6 | 25·8 | 29·5 | 22·0 |
| Ce | 35·7 | 44·8 | 40·7 | 43·0 | 40·2 | 45·6 | 44·4 | 46·6 | 46·2 | 53·2 | 44·1 |
| Pr | 4·2 | 6·0 | 4·6 | 5·2 | 4·5 | 5·5 | 4·7 | 5·7 | 4·8 | 4·3 | 5·0 |
| Nd | 21·3 | 25·5 | 20·3 | 21·5 | 16·9 | 22·9 | 18·2 | 20·4 | 17·5 | 11·9 | 19·6 |
| Sm | 8·5 | 5·3 | 6·2 | 5·6 | 7·2 | 3·5 | 2·8 | 3·1 | 2·4 | 1·1 | 4·6 |
| Gd | 4·1 | 1·5 | 2·8 | 1·8 | 3·4 | 1·0 | 1·1 | 0·9 | 0·7 | 0 | 1·7 |
| Y | 8·1 | 1·7 | 4·0 | 3·3 | 4·6 | 0·5 | 4·8 | 0·7 | 2·6 | 0 | 3·0 |
| La+Ce+Pr | 58·0 | 66·0 | 66·7 | 67·8 | 67·9 | 72·1 | 73·1 | 74·9 | 76·8 | 87·0 | 71·1 |
| Nd+Sm+Gd+Y | 42·0 | 34·0 | 33·3 | 32·2 | 32·1 | 27·9 | 26·9 | 25·1 | 23·2 | 13·0 | 28·9 |
| La+Nd | 39·4 | 40·7 | 41·7 | 41·1 | 40·1 | 43·9 | 42·2 | 43·0 | 43·3 | 41·4 | 41·6 |

The data of Table 3 have been plotted in many different ways in order to find regularities in the variations of the elements. Some of the regularities noticed in several of the plots were: (1) the approximate constancy of Pr, (2) the approximate constancy of the sum of La + Nd, and (3) the consequent approximate constancy of the sum of Ce + Sm + Gd + Y. Because of these relationships many plots were found to be equivalent to one another; for example, the graph obtained by plotting the atomic percent of the individual elements against percentage of cerium was essentially the same as that obtained when the elements were plotted against the sum of the percentages of La, Ce, Pr, and Nd.

The approximate constancy of praseodymium throughout the 10 monazite samples suggested that a boundary dividing the rare earth elements into two groups might be drawn at this element for convenience of discussion. The group consisting of La, Ce, and Pr is here called the lanthanum group; and the other consisting of Nd, Sm, Gd, and Y is called the neodymium group. The division of the rare earth elements into these two groups differs from the usual practice of dividing them at samarium or gadolinium into a cerium group and an yttrium group. This practice is usually followed when the rare earths as a whole are being considered. In an assemblage of rare earths consisting largely of the lighter lanthanides, it might be expected that the dividing line with respect to chemical properties would occur at an element of lower atomic number than samarium or gadolinium.

Figs. 1 and 2 have been plotted with the atomic percentage of the lanthanum group (La + Ce + Pr) as the abscissa and percentages of the individual elements as the ordinate. In Fig. 1 the percentages of the individual elements have been plotted consecutively along the ordinate so as to add up to 100. This graph gives an idea of the relative orders of magnitudes of the atomic percentages of the different elements. In Fig. 2, the atomic percentages have been plotted separately along the ordinate to show the details of the variations more clearly. Also, the last three elements have been lumped together in this figure to simplify the

calculations that are discussed below. The 10 monazites are believed to represent stages in a general process of fractionation followed by rare earths in nature, and the plots indicate the course of this fractionation process.

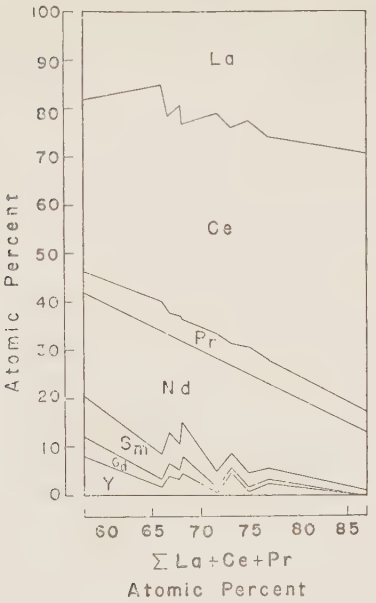


Fig. 1. Plot of atomic percentages of rare earth elements (ordinate) versus the percentage of lanthanum group (abscissa). The plot for each sample is cumulative so that the total equals 100 per cent. The order of samples, going from left to right, is the same as in Table 3.

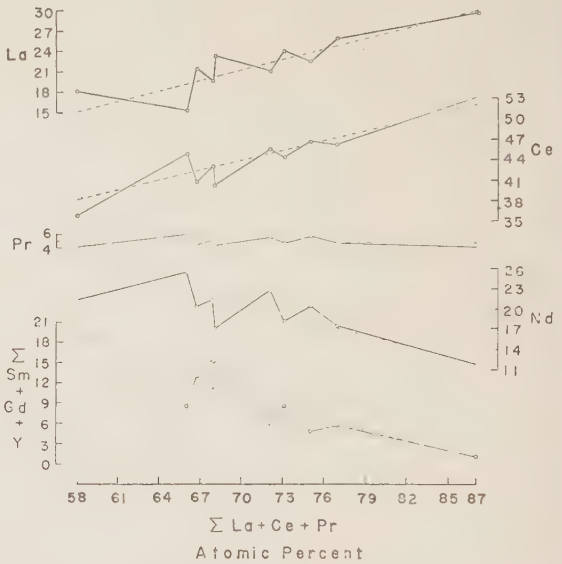


Fig. 2. Plot of atomic percentages of rare earth elements (ordinate) versus the percentage of lanthanum group (abscissa). Dashed lines were calculated on the basis of fractional precipitation.

## General Trends of the Variations

When the short-range fluctuations of the curves in Fig. 2 are ignored and attention is focused on the general trends of the curves it is seen that the increase of the lanthanum group through fractionation is due to lanthanum and cerium increasing at approximately the same rate, with praseodymium remaining nearly constant. The simultaneous decrease of the neodymium group is due to neodymium decreasing at the same rate as lanthanum and cerium increase and the remaining trio of elements (Sm + Gd + and Y) decreasing altogether at the same rate.

A more or less orderly change is seen in the trends starting with those of lanthanum and cerium, passing through neutral praseodymium down to the opposite trends of neodymium and the following elements. Some other ways of plotting show no such change in trends among these elements but rather emphasize relationships between elements several atomic numbers apart. This is not in accord with the known gradational differences in the chemical properties of the rare earths; hence such plots were eliminated from further consideration.

The qualitative, chemical reasons that have been advanced for selecting the particular mode of plotting the data are strongly supported by the fact that the straight dashed lines running through the five curves in Fig. 2 may be calculated precisely from simple and reasonable postulates. It is only necessary to assume that when rare earth phosphates are precipitated from solution the rare earth elements show a gradational difference in solubility and that the solubility decreases from lanthanum toward yttrium. Unfortunately, there are no experimental data available on the solubilities of rare earth phosphates.

For the purpose of calculation, a starting solution containing the following numbers of gram atoms of the different elements was assumed: 15 La, 38 Ce, 5 Pr, 26 Nd, and 16 (Sm + Gd + Y). These relative quantities were obtained by first drawing the best straight line through the points in Fig. 2 (essentially the same as the dashed lines, which were subsequently calculated) and reading off the composition at $\Sigma$ La + Ce + Pr = 58 atomic percent.

As the preliminary step in a series of fractional precipitations, one-half of the total rare earths in the starting solution was pictured as being precipitated as the phosphate. In keeping with the postulated gradational difference in solubility, the fraction of each element precipitated was weighted to the following degree: La 1·0, Ce 1·1, Pr 1·2, Nd 1·3, and (Sm + Gd + Y) 1·4. This weighting will henceforth be called relative precipitability of the elements. The particular values used are not critical; the necessary condition is that the differences be gradational. The weighted fraction of the individual elements precipitated from solution will then be La 0·50, Ce 0·55, Pr 0·60, Nd 0·65 and (Sm + Gd + Y) 0·70.

The composition of the first precipitate and the amounts of the different elements left in solution were calculated on this basis. Then the same cycle of fractional precipitation was pictured as being repeated on the filtrate from the first and succeeding precipitations. The calculated compositions of successive precipitates were found to lie on the dashed lines shown in Fig. 2.

The five calculated lines describe the trends of the analytical data very well and leave little doubt as to the dominant role of fractional precipitation in determining the proportions of the rare earth elements in monazite. The gradational nature of the differences in the chemical properties of these elements thus becomes emphasized. The relative constancy of praseodymium in all 10 samples is also seen to be due to the element being the middle member of a gradational series. The calculated line for praseodymium is not perfectly horizontal but has a slight downward slope from a value of 5·2 on the extreme left to 4·5 atomic percent on the extreme right of Fig. 2.

The mechanism of compositional change deduced indicates that if there were two generations of monazites in a single deposit the younger one would be higher in the lanthanum group than the older. If a single deposit were to contain several different rare earth minerals (phosphate, carbonates, silicates, etc.) the same criterion could be used to determine their relative ages provided the crystal-chemical requirement of the different crystal structures did not constitute an overriding factor. Studies in progress on suites of rare earth minerals from Mountain Pass, California, and Jamestown, Colorado, suggest that the crystal structure effects are negligible.

## Deviations from the General Trends of Fractionation

The scatter of points above and below the general trend lines for the various elements in Fig. 2 remains to be explained. The deviations are not random and their magnitude of about $\pm 20$ percent of the concentration of the various elements is much larger than the analytical errors. Because the 10 samples are from different localities it is possible to account for the deviations by assuming that the monazite-depositing solution at each locality had its own peculiar composition with respect to rare earths. By assuming suitable initial compositions, it is possible to calculate fractionation lines that would pass through the plotted points for every sample. This, however, is no explanation at all because it suggests no mechanism that would account for the different ratios of rare earths at each locality and it does not clarify the interrelationships that are obvious in the deviations.

A study of Fig. 2 makes clear that the deviations of three elements—cerium, praseodymium, and neodymium—in general have the same sign, plus or minus, from their repective general trend lines. These three elements in the middle of the cerium rare earth series deviate together in one sense, while lanthanum at one end and samarium, gadolinium, and yttrium at the other end deviate in the opposite sense. Qualitatively, a picture emerges in which the combined percentages of the central trio of elements are either abnormally high or low and the percentages of the end members of the series, in compensation, are abnormally low or high, for any given stage in the fractionation process. Fig. 1 shows the over-all picture of the deviations more clearly than Fig. 2.

The dashed lines in Fig. 2 marking the general trends of fractionation were calculated on the basis of a gradational difference in the precipitability of the rare earth elements. Deviations from these trend lines, therefore, are logically explained in terms of changes in the gradational series of precipitability. Nothing has previously been said about the effect of temperature on the precipitation of rare earth compounds, and the discussion on fractional precipitation was tacitly based on temperature being more or less constant at some unknown value.

The effect of abnormally high or low temperatures is believed to increase or decrease the precipitability of cerium, praseodymium, and neodymium relative to the remaining elements. The direction of change is uncertain because the sign of the heat of solution of rare earth phosphates is unknown. Although solubility data for rare earth phosphates at different temperatures are lacking, there is ample evidence from other compounds that temperature changes can affect the solubility of rare earths in a non-uniform manner (Yost, Russell, and Garner, 1947, p. 42). If one were to consider the precipitability curve of rare earths as a more or less straight, ascending line starting with lanthanum and going toward gadolinium, the effect of temperature variations could be pictured as introducing a slight convexity or concavity in the region of cerium, praseodymium, and neodymium.

It is not possible to calculate the fluctuations accurately in any simple way because the amount of deviation from the norm shown by a member of the lanthanum group (La, Ce, Pr) is not a simple function of the deviation shown by members of the neodymium group (Nd, Sm, Gd, and Y). This is regrettable, because if, for example, the deviation of neodymium were exactly equal to the sum of the deviations of praseodymium and cerium, the calculation of the actual

composition of the rare earths would be extremely simple. However, because the deviations and general trends of several pairs of elements (e.g., those of lanthanum *vs.* neodymium) are opposed, certain semiquantitative rules useful in describing the composition of rare earths in monazite may be derived, and these are discussed in the following section.

## Semiquantitative Rules Regarding the Composition of Rare Earths

Rule 1. The sum of the atomic percentages of lanthanum and neodymium in the total rare earths of monazite is 42 $\pm$ 2. The lanthanum + neodymium sums are tabulated at the bottom of Table 3 and the approximation to a constant is evident. The principle of fractional precipitation, from which the trend lines for these two elements in Fig. 2 were calculated, and the opposed deviations give the theoretical reason for the approach of the sum to a constant. The same tendency for the sum of La + Nd to approach a constant value is also seen in the analyses by Borovskii and Gerasimovskii (1945), Wylie (1950) and Sahama and Vähätalo (1939 and 1941).

This rule is of some interest to the analyst, for if he were to determine either lanthanum or neodymium he could get a good approximation of the atomic percentage of the other by subtracting from 42.

Rule 2. The atomic percentage of praseodymium is approximately constant at 5 $\pm$ 1. There are a number of analyses in the literature that grossly violate this rule, and it is hoped that its statement here will stimulate further careful analyses for the element. Calculations based on fractional precipitation again provide theoretical support for the rule.

Rule 3. The sum of Ce + Sm + Gd + Y, as a consequence of rules 1 and 2, is equal to 53 $\pm$ 3 atomic percent. This rule is of interest because it suggests that cerium will attain a maximum concentration of 53 atomic percent in rare earths of monazite when the sum of Sm + Gd + Y drops to zero. Our monazite No. 10 from Mountain Pass, California, seems to be just such a sample. A search of the literature has disclosed no higher atomic percentage than 53 for cerium. An analysis of a Nigerian monazite by Johnstone (1914) also approaches the maximum percentage. Although Figs. 1 and 2 suggest that the fractionation process could be extrapolated beyond the composition of zero (Sm + Gd + Y), it must be remembered that four not five members will then be involved in the fractionation and the calculated curves would no longer hold and the rules would break down.

The semiquantitative rules may be used to calculate the approximate ratios

*Table 4. Composition, atomic per cent of total rare earths*

| | | *Calculated* | *Actual* |
|---|---|---|---|
| | Ce | [44.8] | 44·8 |
| | Nd | [25·5] | 25·5 |
| | La (from rule 1) | 16·5 | 15·2 |
| | Pr (from rule 2) | 5·0 | 6·0 |
| | Σ Sm+Gd+Y (from rule 3) | 8·2 | 8·5 |
| Lanthanum group | Σ La + Ce + Pr | 66·3 | 66·0 |
| Neodymium group | Σ Nd+Sm+Gd+Y | 33·5 | 34·0 |

of rare earths in monazite from a minimum number of determinations. Volumetric determination of cerium and spectrophotometric determination of neodymium can be made without too great a difficulty in a chemical laboratory. With these two values the percentages of the other elements could be calculated (sample No. 2 is used as an example). (See Table 4 at foot of p. 299.)

Such a calculated composition would be a valuable guide to a chemist making a complete analysis for the rare earths, or to a geochemist interested in determining the stage of fractionation represented by a particular monazite.

## Magnetic Susceptibility of Monazite

J. B. Mertie, Jr. (1949), of the U.S. Geological Survey, has made the observation that "Though listed as weakly magnetic, monazite ranges from grains that are held with difficulty in a field of 5000 gausses to others that are almost ferromagnetic. This magnetism is an atomic property of the rare earths that is unrelated to the presence of iron."

There is a considerable difference in the susceptibilities of the various trivalent rare earth elements (Yost, Russell, and Garner, 1947, Chapt. 2). We plan to measure the magnetic susceptibility of several of our monazite samples in order to correlate this property with composition. If a quantitative relationship could be found, the attractive possibility arises that monazite of a desired composition with respect to specific rare earths could be recognized and isolated by means of a magnetic separator.

## References

Bearth, P. (1934) Roentgenspektroskopische analyse eines Turnerites aus dem Tavetsch. Schweiz. Mineral. Petrog. Mitt. **14,** 442–446

Borovskii, I. B., and Gerasimovskii, V. I. (1945) Rare earths in minerals. Compt. rend. acad. sci. U.R.S.S. **49,** 353–356

Fassel, V. A. (1949) Quantitative spectrographic analysis of rare earth elements. Opt. Soc. Amer. J. **39,** 187–193

Goldschmidt, V. M., and Thomassen, L. (1924) Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente III, Roentgenspektrographische Untersuchungen ueber die verteilung der seltenen Erdmetalle in Mineralen. Videnskaps. Skrift. Oslo, I, Mat.-Naturv. Klasse No. 5, 1–50

Hammond, R. P. (1946) Technology and uses of monazite sand. Mining Technol. Vol. 10, Tech. Publ. 2037, 1–5

Johnstone, S. J. (1914) Monazites from some new localities. Soc. Chem. Ind. Lond. J. **33,** 55–59

McCarty, C. N. (1935) Quantitative estimation of some of the rare earth ores by means of their arc spectra. Univ. Illinois Doctorate thesis

Mertie, J. B., Jr. (1949) Monazite: Chapt. 30 in Ind. Minerals and Rocks, 2nd ed., Amer. Inst. Min. Met. Eng., N.Y.

Sahama, T. G., and Vähätalo, V. (1939) The rare earth content of wiikite. Comm. Geol. Finlande Bull. **125,** 97–109

Sahama, T. G., and Vähätalo, V. (1941) X-ray spectrographic study of the rare earths in some Finnish eruptive rocks and minerals. Comm. Geol. Finlande Bull. **126,** 50–83

Schlyter, Kurt (1953) On the coprecipitation of lanthanum ions and tri- or tetrapositive ions as fluorides. Arkiv Kemi, Bd. 5, 61–71

Semel, W. K. (1936) Analyses of monazite from the gold fields of Aldan and southern Jenis ("Jenissei"). J. Appl. Chem. Leningrad **9,** 1969

Wylie, A. W. (1950) Composition of some Australian monazites. Austral. J. Appl. Sci. **1,** 164–171

Wylie, A. W. (1948) Constitution of monazite. Nature **161,** 97

Yost, D. M., Russell, Horace, Jr., and Garner, C. S. (1947) Rare earth elements and their compounds, 92 pp., Wiley, N.Y.

# INFORMATION FOR CONTRIBUTORS

## I. GENERAL

1. Papers on Geochemistry should be submitted to the editors for the appropriate country or language (*Papers on Cosmochemistry should be sent to Prof. F. A. Paneth, F.R.S.*). Papers submitted for publication will naturally be judged from the standpoint of scientific originality and novelty. Technical details of apparatus used in scientific investigation can, however, be presented in brief notes. The preparation of progress reports and review articles will be invited by the Editors from time to time and it is therefore requested that no uninvited contributions of this nature be submitted. The Journal will appear as independent and complete numbers, which will be sold separately and combined into volumes of about 300 pages.

2. Only papers which have not been previously published will be accepted. The publishers retain exclusive publication rights for all papers in all languages and countries, on acceptance and until the 31st December of the year following the year when the printed paper appears. Authors must agree not to publish elsewhere a paper submitted to and accepted by *Geochimica et Cosmochimica Acta.*

3. Authors will receive 75 free reprints of their papers. Additional copies can be purchased if ordered at the time the first proofs are returned.

## II. MANUSCRIPT REQUIREMENTS

1. The manuscript must be written in one of the three official languages, English, French, or German.

2. The manuscript should be an original typewritten copy (not a carbon). The text must be ready for printing and should be carefully checked for errors. Authors will receive proofs for correction.

3. Half-tone illustrations are to be restricted to the minimum necessary. They must accompany the manuscript mounted on separate sheets. Line drawings may be redrawn for the sake of uniformity and should therefore include all relevant details. Photographs should be enlarged sufficiently to permit their clear reproduction in half-tone. If words or numbers appear in photographs, two copies are requested, one clearly printed and the other without inscription. All illustrations and tables should be provided with descriptive legends.

4. Only such references to literature should be given as are referred to in the text. Literature references are to be listed together at the end of the manuscript and not given as footnotes. **All references should be listed alphabetically according to the Harvard system :**

AHRENS, L. H. 1952 Geochim. et Cosmochim. Acta 2, 168

and should include the standard (according to the *World List of Scientific Periodicals*) abbreviated title of the journal, year, volume number and page number.

5. The text of articles submitted should be concise and in a readily understandable style. The technical description of the methods used should only be given in detail when such methods are new. The essential contents of each paper should be briefly recapitulated in an abstract in English. Such an abstract may, however, be submitted by the author in the language of the original typescript for translation into English by the editorial staff.

6. To conserve space authors are requested to mark less important portions of the paper (such as description of methods, record of experimental results, etc.) for printing in smaller type.

IN STACKS




# DEEP-SEA RESEARCH

EDITORS

*L. FAGE* — *Paris*

*C. D. OVEY* — *Cambridge*

*MARY SEARS* — *Wood Hole, Mass.*

*Deep-Sea Research*, the official organ of the Joint Commission on Oceanography of the International Council of Scientific Unions, publishes original research papers in this field. The main theme of the journal is the investigation of the deep-sea floor, and the contents of Volume 1 No. 1 is as follows:

*C. D. Ovey: Foreword.*

*H. Pettersson: The Swedish Deep-sea Expedition.*

*J. D. H. Wiseman: International collaboration in deep-sea research.*

*J. D. H. Wiseman and C. D. Ovey: Definitions of features on the deep-sea floor.*

*F. Bernard: Rôle des Flagelles calcaires dans la fertilité et la sedimentation en mer profonde.*

*B. C. Heezen, M. Ewing and E. T. Miller: Trans-atlantic profile of total magnetic intensity and topography, Dakar to Barbados.*

*J. D. H. Wiseman and N. Ingram Hendey: The significance and diatom content of a deep-sea floor sample from the neighbourhood of the greatest oceanic depth.*

*G. S. Ritchie: Further notes on the greatest oceanic sounding and the topography of the Marianas Trench.*

---

*The first number of this new journal has just been published. There will be 300 pages in a volume, and its price will be £4 10s. Publication is quarterly and orders can be placed either through your usual bookseller or direct with the publishers:*

# PERGAMON PRESS


PRINTED AT THE PITMAN PRESS, BELFAST